SEP 29 1925

Physikalische Zeitschrift

begründet von **E. Riecke** und **H. Th. Simon**

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von **Johannes Stark**

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.35, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 15. Ausgegeben am 7. September 1925. No. 691. Printed in Germany. 26. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

H. Busch, Über eine direkte Messung der Stromverteilung über den Querschnitt eines wechselstromdurchflossenen Leiters.

E. Albrecht und M. Dorneich, Ein automatisch arbeitendes Registrierphotometer.

H. Thirring, Zur tensoranalytischen Darstellung der Elastizitätstheorie.

J. J. Tichanowsky, Zur Theorie der Abreißmethode.

Zusammenfassende Berichte:

A. Heydweiller, Optische Untersuchungen an wässerigen Elektrolytlösungen.

Besprechungen:

E. Kalkschmidt, Oskar v. Miller, ein Führer der Deutschen Technik.

K. Kähler, Die Elektrizität der Gewitter.

M. Vincent, La concentration en ions hydrogènes et sa mesure par la méthode électrométrique.

Personalien.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Tabelle der Schwingungszahlen

der auf Vakuum reduzierten Wellenlängen zwischen λ 2000 A und λ 10000 A

Von **H. Kayser**

Professor der Physik an der Universität Bonn

V und 106 Seiten / Lex.-8° / Geheftet M. 10.80, Ganzleinen M. 13.—

Alle Gesetzmäßigkeiten im Bau der Spektren treten nur dann hervor, wenn man Schwingungszahlen benutzt. Da nun diese Gesetzmäßigkeiten, indem sie Schlüsse über den Bau der emittierenden Teilchen gestatten, in neuer Zeit mit wachsender Energie und wachsendem Erfolg aufgesucht werden, so sieht jeder, der auf diesem Gebiet arbeitet, sich genötigt, die ihm durch das Experiment gelieferten Wellenlängen in Schwingungszahlen umzurechnen. Das sich notwendig machende Rechnen mit einer zehn- oder mehrstelligen Logarithmentafel ist eine Aufgabe, die an den Rechner unerhörte Anforderungen stellt, wenn er hunderte oder gar über tausend Reziproken berechnen soll. Da eine große Zahl von Forschern sich mit dieser Aufgabe beschäftigt, so ergibt sich, daß eine enorme Arbeitszeit verschwendet wird. Dem Verfasser schien es daher im Interesse der Wissenschaft zu liegen, wenn er eine Tafel ausrechnete, aus der jeder die Reziproken aller Wellenlängen ablesen kann.
Man findet in der Kayser'schen Tabelle die Reziproken der aufs Vakuum umgerechneten Wellenlängen, und zwar zwischen 2000 A und 7000 A um je 0,1 A fortschreitend, zwischen 7000 A und 10000 A um je 1 A fortschreitend. Proportionaltäfelchen erlauben auch die Hundertstel und Tausendstel zu berücksichtigen.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Neuste Konstruktion!

Kugelepiskop. D.R.P. 250314.

Franz Schmidt & Haensch

Berlin S. 42, Prinzessinnenstraße 16

Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik.

Neue optische Spezialinstrumente eigener Konstruktion, Polarisations-, Spektral-, Projektionsapparate, Episkope u. a.

Preislisten kostenlos.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 15. 1. August 1925. Redaktionsschluß für No. 17 am 10. August 1925. 26. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

H. Busch, Über eine direkte Messung der Stromverteilung über den Querschnitt eines wechselstromdurchflossenen Leiters. S. 509.

E. Albrecht u. M. Dorneich, Ein automatisch arbeitendes Registrierphotometer. S. 514.

H. Thirring, Zur tensoranalytischen Darstellung der Elastizitätstheorie. S. 518.

J. J. Tichanowsky, Zur Theorie der Abreißmethode. S. 523.

Zusammenfassende Berichte:

A. Heydweiller, Optische Untersuchungen an wässerigen Elektrolytlösungen. S. 526.

Besprechungen:

E. Kalkschmidt, Oskar v. Miller, ein Führer der Deutschen Technik. S. 556.

K. Kähler, Die Elektrizität der Gewitter. S. 556.

M. Vincent, La concentration en ions hydrogènes et sa mesure par la méthode electrométrique. S. 556.

Personalien. S. 556.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über eine direkte Messung der Stromverteilung über den Querschnitt eines wechselstromdurchflossenen Leiters.

Von H. Busch.

In einem wechselstromdurchflossenen Leiter ist bekanntlich der Strom nicht gleichmäßig über den Leiterquerschnitt verteilt, sondern die Stromdichte ist außen größer als innen und außerdem treten Phasenunterschiede zwischen den inneren und äußeren Stromfäden auf (Stromverdrängung, Skineffekt). Experimentell ist dieser Effekt bisher nur indirekt gemessen worden aus der Widerstandserhöhung, die durch diese ungleichmäßige Stromverteilung verursacht wird.

Solange es sich nur um Leiter von kreisförmigem Querschnitt aus einem Material von konstanter Leitfähigkeit und Permeabilität handelte, bei denen die Stromverteilung theoretisch leicht zu ermitteln ist, bestand kein Bedürfnis nach einer direkten Messung der Stromverteilung, es sei denn zu didaktischen Zwecken. Anders liegt die Sache bei Leitern aus ferromagnetischem Material, wie Eisen oder Nickel. Hier läßt sich wegen der Hysteresis und Inkonstanz der Permeabilität die Stromverteilung nur unter stark idealisierenden Annahmen berechnen[1]), so daß das Ergebnis der Rechnung einer Nachprüfung durch das Experiment bedarf und es von Wert ist, eine Methode zu besitzen, welche die Stromverteilung direkt zu ermitteln gestattet, nicht erst mittelbar aus dem Integraleffekt der Widerstandserhöhung[2]).

Nachstehend sei eine solche Methode beschrieben[1]):

1. Prinzip der Methode: Der Leiter LL (Fig. 1), dessen Querschnitt zweckmäßig möglichst groß gewählt wird (ich habe z. B. Zylinder von 20 mm Durchmesser verwendet), erhält einen mög-

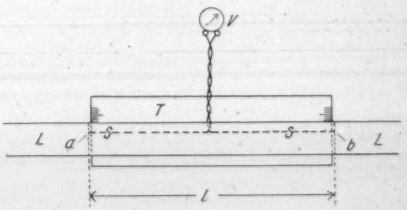


Fig. 1.

lichst schmalen, durch die Achse gehenden Längsschlitz (in der praktischen Ausführung 15 cm lang, 1 mm breit), innerhalb dessen auf einem Träger T aus Isoliermaterial (z. B. Hartgummiplatte) ein dünner isolierter, parallel zur Achse ausgespannter Draht SS (im folgenden „Sonde" genannt) in radialer Richtung verschoben werden kann. Die Eintauchtiefe des Sondendrahtes kann auf zwei an den Enden des Trägers T aufgeklebten Millimetermaßstäben abgelesen wer-

1) W. Arkadiew, diese Zeitschr. **14**, 928, 1913; s. a. R. Gans u. R. G. Loyarte, Ann. d. Phys. **64**, 209, 1921; R. Gans, Ann. d. Phys. **66**, 420, 1921.

2) Eine solche Methode ist auch wertvoll für die Ermittlung der Stromverteilung in Leitern von nicht kreisförmigem Querschnitt, vgl. dazu die im Anschluß an die nachstehende Untersuchung ausgeführten Messungen von M. Reich u. F. Fischer (Zeitschr. f. Phys. **32**, 327, 1925).

1) Die Ausarbeitung der Methode und Ausführung der Messungen geschah bereits 1914 im Göttinger Institut für angewandte Elektrizität; die Veröffentlichung ist bisher unterblieben, weil die in Angriff genommenen Messungen an Eisenzylindern durch den Krieg unterbrochen wurden. Derartige Messungen sind jetzt in Jena im Gange.

den. Die Enden a, b des Sonnendrahtes stehen durch Schleifkontakte mit dem Leiter in Berührung; in der Mitte ist der Draht unterbrochen, an der Unterbrechungsstelle führen zwei verdrillte Drähte nach außen und zu einer später zu beschreibenden Einrichtung, mittels deren die Potentialdifferenz der Drähte nach Größe und Phase gemessen werden kann, und die in der Figur schematisch durch einen Spannungsmesser V dargestellt ist.

Wir setzen voraus, daß der Spannungsmesser keinen oder nur einen vernachlässigbar kleinen Strom verbraucht und bilden die Umlaufspannung $\oint \mathfrak{E}_s\, ds$ längs des folgenden geschlossenen Integrationsweges: Von der einen Klemme des Spannungsmessers ausgehend innerhalb der einen Sondenzuleitung und der anschließenden Hälfte des Sondendrahtes zum Kontakt a, dann innerhalb des Zylinders LL unmittelbar längs der Sonde nach b, durch die andere Hälfte des Sondendrahtes zur zweiten Klemme des Spannungsmessers und durch diesen zum Ausgangspunkt zurück.

Diese Umlaufspannung ergibt sich, da in den Sondendrähten die elektrische Feldstärke $\mathfrak{E} = 0$ ist, zu

$$\oint \mathfrak{E}_s\, ds = \int_a^b \mathfrak{E}\, ds + E,$$

wenn E die vom Spannungsmesser angezeigte Spannung ist. Diese Umlaufspannung muß, da die vom Integrationsweg umschlossene Fläche und somit auch der umschlungene magnetische Fluß null ist, verschwinden; es ergibt sich also, da das Vorzeichen von E hier belanglos ist:

$$E = \int_a^b \mathfrak{E}\, ds, \qquad (1)$$

d. h. der Spannungsmesser zeigt das längs des Sondendrahtes erstreckte Integral der elektrischen Feldstärke im Leiter an[1]). Da bei der Anordnung (Fig. 1) die elektrische Feldstärke längs des Sondendrahtes konstant ist, wird

$$E = \mathfrak{E} \cdot l = i \cdot \sigma \cdot l, \qquad (2)$$

wenn l die Länge des Sondendrahtes (= Schlitzlänge), i die Stromdichte und σ der spezifische Widerstand des Leitermaterials ist. Die an V abgelesene Spannung gibt also bis auf den leicht zu ermittelnden Proportionalitätsfaktor σl direkt die gesuchte Stromdichte i in unmittelbarer Nähe des Sondendrahtes.

Zwar ist die so gemessene Stromverteilung in dem geschlitzten Leiter streng genommen nicht identisch mit derjenigen in einem massiven Zylinder; doch ist der Unterschied, wie die Messungsergebnisse (§ 5) zeigen, bei nicht magnetischen Materialien nicht bedeutend. Bei magnetischen Stoffen ruft allerdings der Schlitz wegen seiner entmagnetisierenden Wirkung erhebliche Störungen hervor; Näheres darüber in § 6.

Die Kontakte a und b wurden entweder durch kleine Schleiffedern gebildet, die an dem Träger T befestigt waren und im Innern des Schlitzes auf dessen Stirnwand schleiften, oder besser durch Quecksilberkontakte, die folgendermaßen ausgeführt waren:

Der Schlitz in dem wagerecht liegenden Leiter war senkrecht angeordnet. Die Enden des Sondendrahtes wurden an den Stellen a, b senkrecht nach oben und sodann zu einem $\cap$-förmigen Bügel von etwa 15 mm Höhe und 3 mm Weite gebogen, dessen Ebene senkrecht zur Ebene des Schlitzes lag (in Fig. 2 perspektivisch gezeichnet, Sondenträger fortgelassen).

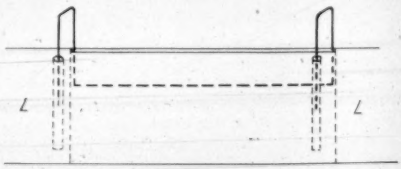


Fig. 2.

Die freien Schenkel der beiden Bügel tauchten in je eine, neben dem Ende des Schlitzes angebrachte senkrechte Bohrung von etwa 1 mm Durchmesser und 15 mm Tiefe, die mit Quecksilber gefüllt war. Man erkennt leicht durch Bildung der Umlaufspannung wie oben, daß auch bei dieser Anordnung die Formel (2) gilt, weil die Bügel keine magnetischen Kraftlinien umschließen und innerhalb des Leiters die Feldstärke in Richtung senkrecht zur Achse null ist.

Mit dieser Anordnung wurden innerhalb der Meßgenauigkeit die gleichen Ergebnisse erhalten wie mit Schleiffedern, jedoch war die Einstellung schärfer und sicherer.

2. Herstellung der erforderlichen hohen Stromstärke. Um bei dem geringen Widerstande der verwendeten dicken Leiter gut meßbare Spannungen zu erhalten, sind erhebliche Stromstärken erforderlich. Zu ihrer Herstellung wurde der untersuchte Leiter durch ein an beiden Enden angelötetes Kupferrohr (2 mm Wandstärke, 20 mm lichte Weite) zu einem angenähert kreisförmigen Ringe von etwa 30 cm Durchmesser geschlossen und dieser Ring direkt zur Sekundärwicklung eines kleinen Transformators mit ge-

1) H. Busch, Jahrb. d. drahtl. Tel. 8, 554—575, 1914. Daselbst auch ausführliche Theorie der Sondenmessungen und ihrer Fehlerquellen.

schlossenem Eisenkreis (Eisenquerschnitt 12 cm²) gemacht. Die Primärspule hatte entweder 190 oder 430 Windungen. Die Ebene des Ringes lag horizontal, die Achse der Primärspule stand vertikal, so daß die Streukraftlinien parallel zu dem senkrecht angeordneten Schlitz verliefen und die Stromverteilung nicht störten. Die Primärspule war über einen Hitzdrahtstrommesser und einen variablen Kondensator an eine Mittelfrequenzmaschine angeschlossen; verwendet wurden Frequenzen von 200 bis 600 Perioden pro Sekunde. Der Kondensator wurde auf Resonanz, d. h. maximalen Ausschlag des Strommessers eingestellt; dadurch wurde einerseits die Stromstärke erheblich vergrößert, anderseits der Strom von Oberschwingungen gereinigt. Auf diese Weise kann man mit einer verhältnismäßig geringen Maschinenleistung (z. B. Kupferleiter, 585 Perioden, 190 Primärwindungen: 50 Volt, 1,65 Amp., oder bei 265 Perioden, 430 Primärwindungen: 70 Volt, 1,2 Amp.) leicht Ströme von 400—500 Amp. im Leiter erreichen; wegen der bei diesen Stromstärken bereits auftretenden beträchtlichen Erwärmung wurden bei den Messungen jedoch meist nur 200—300 Amp. verwendet. Die Messungen ließen sich sogar, namentlich bei höhern Periodenzahlen, noch mit etwa 50 Amp. im Leiter ausführen, wenn auch unter merklicher Verringerung der Einstellschärfe; dann genügte als Wechselstromquelle die kleine Siemenssche Zahnrad-Hochfrequenzmaschine von 1—2 Watt Leistung.

Die Stromstärke im Leiter LL erhält man angenähert durch Multiplikation des beobachteten Primärstroms mit dem Übersetzungsverhältnis des Transformators, d. h. hier der Primärwindungszahl; der genaue Wert, dessen Kenntnis z. B. bei Messungen an Eisenzylindern erforderlich ist, kann in der aus der Methodik der Transformatoruntersuchungen bekannten Weise durch Berücksichtigung des Magnetisierungsstromes ermittelt werden.

3. Die Messung der Sondenspannung geschieht mit dem komplexen Kompensator nach Larsen[1]), d. i. einer Anordnung nach Art der Poggendorffschen Kompensationsmethode, die dadurch für Wechselspannungen brauchbar gemacht ist, daß nicht nur die Größe, sondern auch die Phase der kompensierenden Spannung zu verändern ist. Die Anordnung zeigt Fig. 3: Ein Hilfsstrom, der von einer oder einigen um den Eisenkern des Transformators gelegten Drahtwindungen erzeugt und durch den Schieberwiderstand W auf eine passende Größe eingestellt wird, durchfließt eine Spule S_1 und einen Gefälldraht $A—B$. Die kompensierende Spannung wird geliefert einmal von dem Stück des Gefälldrahtes zwischen dessen Mitte m und dem Schleifkontakt K, zum andern durch die Spule S_2, die von S_1 induziert wird und deren gegenseitiger Induktionskoeffizient M gegen S_1 veränderlich ist. Die Summe E dieser beiden

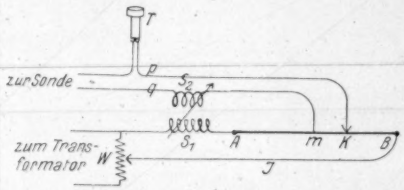


Fig. 3.

Spannungen wird in der aus Fig. 3 ersichtlichen Weise unter Zwischenschaltung eines Nullinstrumentes, z. B. eines Telephons T, an die Sonde gelegt, und E so lange verändert, bis das Nullinstrument keinen Ausschlag mehr anzeigt; dann ist E gleich der Sondenspannung. Diese ergibt sich somit, wenn R der Widerstand des Gefälldrahtes zwischen m und K, ω die Kreisfrequenz und J die Stärke des Hilfsstroms ist, in komplexer Schreibweise zu

$$E = J(R + j\omega M)$$

und kann daher, da R sowohl wie M zwischen einem positiven und negativen Grenzwert veränderlich ist, innerhalb eines gewissen Bereichs nach Größe und Phase beliebig eingestellt und bis auf den konstanten Faktor J, der bei relativen Messungen wie im vorliegenden Falle belanglos ist, ermittelt werden, wenn R als Funktion der Stellung des Schleifkontaktes und M als Funktion der Spulenstellung bekannt sind und man außerdem die Frequenz kennt. Die Ermittlung von Amplitude und Phase von E geschieht am besten graphisch, indem man in bekannter Weise R als Abszisse, $M\omega$ als Ordinate in einem rechtwinkligen Koordinatensystem aufträgt (s. Fig. 4—6).

Bei der praktischen Ausführung war $A-B$ ein Gefälldraht nach Coehn von Ruhstrat (Schieferzylinder von 10 cm Durchmesser mit 20 Windungen Widerstandsdraht[1]), Gesamtwiderstand 15,88 Ω), der noch mit einer besonderen Zuleitung zur Drahtmitte versehen

[1]) A. Larsen, Elektrot. Zeitschr. **31**, 1039, 1910.

[1]) Ungünstig ist bei dieser Form des Gefälldrahtes seine nicht unbeträchtliche Selbstinduktion; der induktive Widerstand beträgt bei 500—600 Per. etwa 1 Proz. des Ohmschen Widerstandes und kann deshalb bei genaueren Messungen nicht vernachlässigt werden. Er läßt sich aber bei der graphischen Auswertung durch eine geeignete geringe Neigung der r-Ache leicht berücksichtigen.

wurde. Als $S_1 S_2$ dienten die beiden Spulen eines Selbstinduktionsvariometers nach M. Wien, deren Windungszahlen je nach der verwendeten Periodenzahl so gewählt wurden, daß $M\omega$ un-

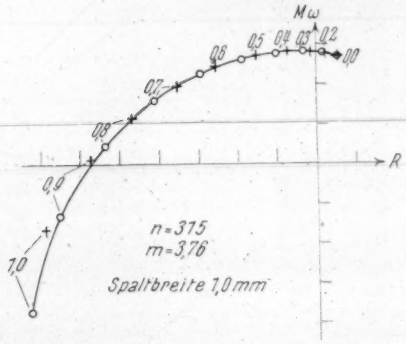


Fig. 4.

gefähr innerhalb der gleichen Grenzen wie R variiert werden konnte[1]). Die Eichung erfolgte nach einer besonderen Brückenmethode.

Als Nullinstrument diente ein Telephon, das, da keins mit genügend kleinem Widerstande vorhanden war, über einen kleinen Transformator

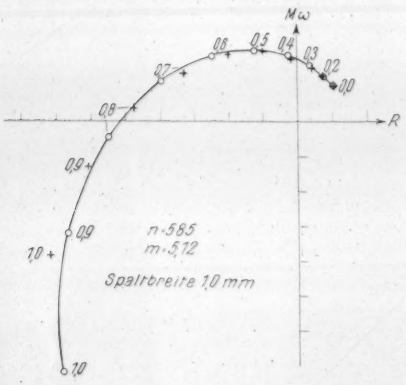


Fig. 5.

1) Die maximalen gegenseitigen Induktionskoeffizienten der in Frage kommenden Bereiche des Wienschen Variometers betragen:

Äußere Spulen	Innere Spulen	M_{max}
Nr. 4	Nr. 1 + 2	$5 \cdot 10^{-3}$ Henry
„ 4	„ 2	$3{,}4 \cdot 10^{-3}$ Henry
„ 4	„ 1	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$ „
„ 1 + 2	„ 2	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$ „

angeschlossen wurde; zur Verminderung der in der Maschinenspannung trotz der Resonanzschaltung immer noch vorhandenen Oberschwingungen wurde dem Telephon ein Kondensator von 1 oder 2 μF parallel geschaltet.

Es wurde auch versucht, zwecks Steigerung der Empfindlichkeit die Sondenspannung durch einen Transformator zu erhöhen. Dabei ergab sich, daß auch auf diese Weise eine einwandfreie Messung möglich war, eine wesentliche Erhöhung der Empfindlichkeit wurde aber nicht erreicht.

4. Fehlerquellen. Als solche kommen im wesentlichen in Betracht:

a) durch magnetische Streufelder induzierte zusätzliche Spannungen, die bei der geringen Größe der zu messenden Spannung (Größenordnung 1 Millivolt) und den beträchtlichen Streufeldern des Transformators und der Maschine ziemlich erheblich werden können. Zu ihrer Beseitigung ist es notwendig, Maschine und Transformator möglichst weit (mindestens einige Meter) weg von der Kompensationseinrichtung aufzustellen und die Leitungen sorgfältig bifilar (verdrillt) zu führen, nötigenfalls auch das Variometer geeignet zu orientieren[1]).

Kontrolle auf Beseitigung dieser Störungen: Bei Unterbrechung des Hilfsstroms zum Kompensator muß das direkt an die Punkte p, q (Fig. 3) angelegte Telephon in allen Stellungen des Kompensators schweigen.

b) Kapazitive Störungen, vor allem durch Influenz zwischen dem Kupferrohr und der hohe Spannung führenden Primärwicklung des Transformators. Sie sind zu beseitigen durch eine an der betreffenden Stelle das Kupferrohr umgebende, von diesem isolierte Stanniolbelegung, die geerdet wird. Ebenso sind die Windungen, die den Hilfsstrom für den Kompensator liefern, elektrostatisch zu schützen.

Prüfung auf Störungsfreiheit:

Die Sondenzuleitung wird in unmittelbarer Nähe der Sonden unterbrochen und in sich kurz geschlossen, bleibt aber einpolig mit dem Leiter verbunden; dann muß sich bei der Einstellung des Kompensators die Spannung null ergeben.

c) Über den Einfluß des Schlitzes siehe später.

5. Einige Messungsergebnisse an einem Kupferleiter von 20 mm Durchmesser zeigen die Kurven Fig. 4, 5 u. 6, in denen die gemessene komplexe Stromdichte in der Gaußschen Ebene in willkürlichem Maßstabe aufgetragen ist, so

1) Wesentlich leichter würden sich diese Fehlerquellen vermeiden lassen durch Verwendung eines gegen äußere Felder unempfindlichen Variometers (zwei Spulenpaare, die in entgegengesetzter Richtung vom Strom durchflossen werden), wie es Larsen (a. a. O.) angegeben hat, sowie eines geradlinig ausgespannten Gefälldrahtes mit parallel geführter Zuleitung.

daß der Betrag der Stromdichte gleich der Länge des Radiusvektors, ihre Phase gleich dem Winkel ist, den dieser Radiusvektor mit einer festen Geraden, z. B. der reellen (R-)Achse bildet.

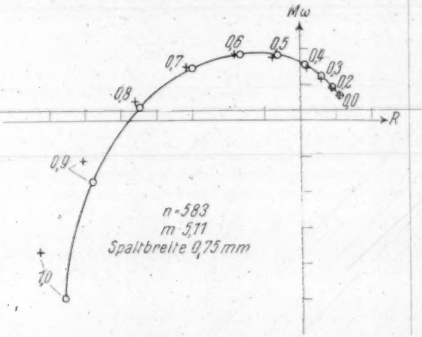


Fig. 6.

In den Figuren bedeuten die Kreuze die in den angeschriebenen Entfernungen von der Achse (in cm) experimentell gemessenen Stromdichten. Zum Vergleich sind als Kreise die rechnerisch sich ergebenden Punkte eingetragen und durch eine Kurve verbunden; die Rechnung ist ausgeführt unter Benutzung der Kelvinschen Funktionen *ber x* und *bei x* (Besselsche Funktionen mit dem Argument $x \cdot \sqrt{-i}$) mit

$$x = m \cdot r; \quad m = \sqrt{\frac{4\pi\mu\omega}{\sigma}},$$

worin bedeuten

r = Abstand von der Achse des Leiters,
$\omega = 2\pi\nu$ = Kreisfrequenz,
μ = magnetische Permeabilität (hier = 1),
σ = spez. Widerstand in elektromagnetischen C.G.S.-Einheiten (bei dem benutzten Kupferleiter gemessen zu $1{,}76 \cdot 10^{-6}\,\Omega\,\mathrm{cm} = 1760$ C.G.S.).

Wie die Figuren zeigen, wird die theoretische Verteilung der Stromdichte durch die Messungen qualitativ und größenordnungsmäßig gut wiedergegeben; zahlenmäßig sind Abweichungen bis zu 18 Proz. in dem Amplitudenverhältnis und 10 Proz. in der Phasenverschiebung vorhanden. Diese Abweichungen werden offenbar durch den Spalt verursacht, der naturgemäß die Stromverteilung merklich stören muß; das wird bestätigt durch die mit kleinerer Spaltweite aufgenommene Fig. 6, bei der die Abweichungen erheblich geringer sind[1]).

1) Daß bei der größeren Spaltweite von 1,0 mm (Fig. 4 u. 5) die gemessenen Punkte auf der berechneten Kurve liegen, ist offenbar eine zufällige Erscheinung, denn bei der kleineren Spaltweite (Fig. 6) weichen die gemessenen Punkte auch seitlich von der Kurve ab. Immerhin ist es bemerkenswert, daß bei den Figuren 4 u. 5 durch Wahl eines um etwa 6 Proz. kleineren m die Unterschiede zwischen Experiment und Rechnung bis auf wenige Prozente zum Verschwinden gebracht werden können.

6. Es wurden auch Messungen an Eisenstäben versucht. Hier tritt jedoch eine grundsätzliche Schwierigkeit auf. Während nämlich bei nichtmagnetischem Material der Einfluß des Luftspaltes nur darin besteht, daß das magnetische Feld des dem Luftspalt entsprechenden Stromstreifens in Wegfall kommt und dadurch die Störung nur gering bleibt, ruft der Luftschlitz bei magnetischem Material eine Störung von ganz anderer Größenordnung hervor, weil er den Weg der magnetischen Kraftlinien unterbricht und dadurch die Feldverteilung von Grund auf ändert in dem Sinne, daß das Magnetfeld und damit auch die Stromverteilung in jedem der beiden Halbzylinder nahezu unabhängig von dem andern sich so ausbildet, als ob der andere nicht vorhanden wäre. Infolgedessen mißt man mit den Sonden etwas ganz anderes als die Stromverteilung in einem Kreiszylinder, und so erklärt es sich, daß man mit der vorstehend beschriebenen Methode bei Eisenstäben nur eine schwache Andeutung des Skineffekts findet, obwohl er nach der Theorie sehr viel stärker als bei Kupfer ausgeprägt sein müßte. Man kann die Methode zwar etwas verbessern dadurch, daß man den Sondenträger, statt aus Hartgummi, aus Eisen macht[1]) und so den Luftschlitz von 1 mm auf etwa $^1/_{10}$ mm verkleinert, aber auch dann ist der magnetische Widerstand des Schlitzes immer noch 5—10 mal so groß wie der des übrigen Kraftlinienweges, so daß die Methode für Messungen auch dann noch unbrauchbar ist. Immerhin läßt sich so wenigstens qualitativ demonstrieren, daß infolge der hohen Permeabilität des Eisens der Skineffekt trotz des höheren spezifischen Widerstandes vergrößert wird. Eine zahlenmäßig einwandfreie Messung ist jedoch nur möglich, wenn die Weite des Luftschlitzes auf etwa $^1/_{1000}$ mm verringert wird. Solche Messungen sind im Gange.

Bei dieser Gelegenheit sei noch eine Beobachtung erwähnt, die den Einfluß des Schlitzes bei Eisenzylindern und damit den Mechanismus der Stromverdrängung in augenfälliger Weise demonstriert: die durch das Einschieben des eisernen Sondenträgers, d. h. Ausfüllen des Luftschlitzes bewirkte Ausbildung der normalen Stromverdrängung und die dadurch hervor-

1) Um Störungen durch Ströme in den aus dem Schlitz herausragenden Teilen des Sondenträgers zu vermeiden, muß dieser mit Querschlitzen versehen sein.

gerufene Widerstandserhöhung des Eisenstabes zeigte sich deutlich an dem in den Primärkreis des Transformators eingeschalteten Hitzdrahtstrommesser, dessen Ausschlag dabei um etwa 5 Proz. zurückging. Dabei waren die Wandflächen des Schlitzes und der Sondenträger nur unvollkommen plan, so daß sich der Effekt durch genaue Bearbeitung der Flächen leicht steigern lassen dürfte.

7. Zusammenfassung und Schluß. Im Vorstehenden habe ich eine Methode beschrieben, die mittels Sondenmessungen die Stromverteilung in einem zylindrischen Leiter bei Wechselstrom zu ermitteln gestattet; die Fehlerquellen wurden diskutiert und insbesondere der Einfluß des Schlitzes, der bei Leitern aus ferromagnetischem Material eine erhebliche Störung hervorrufen kann, erörtert. Gleichzeitig hoffe ich gezeigt zu haben, ein wie ausgezeichnetes Hilfsmittel der komplexe Kompensator nach Larsen für Messungen aller Art an Wechselströmen bildet. Diese Methode ist bisher in den Handbüchern der Meßtechnik (z. B. Kohlrausch, Jäger) unverdient stiefmütterlich behandelt worden; damit möge die etwas ausführliche Darstellung gerechtfertigt werden, die, wie ich hoffe, dazu beitragen wird, der Larsenschen Methode in der meßtechnischen Literatur den Platz zu verschaffen, der ihr gebührt.

Jena, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 15. Juli 1925.)

Ein automatisch arbeitendes Registrierphotometer.

(Mitteilung aus dem Universitätsinstitut für physikalische Grundlagen der Medizin zu Frankfurt a. M. [Direktor: Prof. Dr. F. Dessauer.])

Von E. Albrecht u. M. Dorneich.

Übersicht.

Es wird ein mit verhältnismäßig geringen Mitteln herzustellendes Photometer beschrieben, welches geeignet ist, kontinuierlich verlaufende photographische Schwärzungen in Streifen von erheblicher Länge mit einer Thermosäule in automatischem Betriebe zu messen und die Thermoströme selbsttätig zu registrieren; es kann aber auch für die Auswertung von Spektrogrammen benutzt werden.

Im hiesigen Institut sind seit mehreren Jahren Untersuchungen über die Verteilung der Intensität von Röntgenstrahlen in der Tiefe des menschlichen Körpers auf photographischem Wege im Gange. Die zur Berechnung benutzten Schwärzungen von Filmen sind bisher mit einem Polarisations-Photometer in subjektiver Ablesung ausgemessen worden. Bei der Unzahl von auszuwertenden Filmstellen jedoch war die Durchführung der subjektiven Messung sehr langwierig und anstrengend. Um sie durch eine automatische Registrierung zu ersetzen, sandten wir versuchsweise eine Serie von Filmen an die Physikalisch-Technische Reichsanstalt zur Ausmessung und erhielten von dort den Bescheid, daß sich die starke, kontinuierliche Schwärzung unserer Filme für die Auswertung im dortigen Registrierphotometer nicht eigne.

Wir sahen uns daher vor die Aufgabe gestellt, selbst ein solches Photometer zu bauen, und entschieden uns für die Ausmessung mittels der Thermosäule nach der Mollschen Methode: ein durch die verschiedenen Schwärzungen des Films mehr oder weniger geschwächter Lichtstrahl verursacht beim Auftreffen auf eine Thermosäule verschieden große Ausschläge eines angeschlossenen Galvanometers; diese werden auf photographischem Papier registriert. In der Ausführung hielten wir uns an das nach derselben Methode im Aachener Physikalischen Institut von Weber gebaute Registriermikrophotometer. Die dort zur Ausmessung von Spektrallinien getroffene Anordnung wurde jedoch zur Anpassung an den hier vorliegenden Zweck etwas modifiziert, da es sich für uns um die Ausmessung größerer Röntgenfilmstreifen von bis zu 36 cm Länge und kontinuierlich verlaufender — infolge des doppelseitigen Begusses mit lichtempfindlicher Schicht — teilweise sehr starker Schwärzungen handelt. Fig. 1 zeigt unsere Anordnung in schematischer Darstellung.

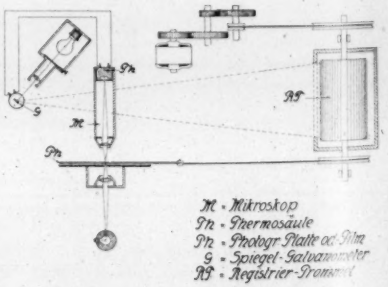


Fig. 1.

Eine Beschreibung der Apparatur dürfte für gelegentliche anderwärtige Wiederholung Interesse finden. Die holländische Firma Kipp & Zonen (Delft) hat zwar inzwischen die Herstellung ähnlicher Photometer aufgenommen, doch wird die Anschaffung eines solchen den deutschen Instituten vorerst aus finanziellen Gründen nicht möglich sein.

Wir benutzten als Fundament für den beweglichen Filmhalter ein zur Verfügung stehendes, 1,30 m langes Bett einer nicht mehr verwendeten Drehbank, deren Führungsprismen auf 0,1 mm genau eben überhobelt wurden. Das Drehbankbett ruht auf Eisenrohren, die in den Betonfußboden eingelassen sind, und ist außerdem, um vor Schwingungen gesichert zu sein, an beiden Enden mit Eisenlaschen verschraubt, die in die Steinwand des Aufstellungsraums einzementiert sind. Der Filmhalter besteht aus zwei planparallel zugerichteten Stahlplatten von je 400 × 80 qmm Größe und 2,5 mm Stärke mit einem fast die ganze Länge der beiden Platten durchziehenden Schlitz von 8 mm Breite. Der auszumessende Film, gegebenfalls auch die Glasplatte einer Spektralaufnahme, wird so zwischen diese Platten gelegt, daß der zu messende Streifen in die Schlitzmitte zu liegen kommt, und die Platten dann mit 6 Schrauben zusammengedrückt. Der Halter wird nun in senkrechter Lage in ein Gestell geschoben und zur Vermeidung der Durchbiegung nur an möglichst geringer Fläche befestigt, indem er an zwei Stellen mittels kugelig abgerundeter Schraubenmutter gegen die Kante einer keilförmig zugespitzten Stütze gedrückt wird. Dieses Gestell ist als Wagen ausgebildet und läuft auf 4 Rollen auf den Prismen des Drehbankbettes vor dem Objektiv eines Mikroskops vorbei. Fig. 2 zeigt das Gestell mit eingesetztem Filmhalter.

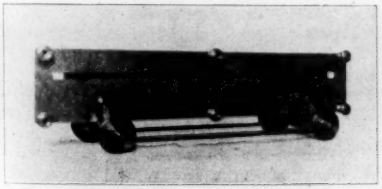


Fig. 2.

Für den Zweck dieses Photometers genügt jedes einfachste Mikroskop. Das hier verwendete ist uns in entgegenkommender Weise von der Firma Seibert in Wetzlar zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei. Es besteht aus einem Objektiv Nr. 1 (= 7 ×) und einem Okular Nr. 3 (= 10 ×). Das letztere ist in den Tubus nur eingeschoben, sodaß es sich leicht herausnehmen läßt. Der übliche der Beleuchtung des Gesichtsfeldes dienende Hohlspiegel ist entfernt und statt dessen ein zweites Mikroskopobjektiv, völlig dem ersten gleichend, jedoch in umgekehrter Lage unter dem Objektträgertisch befestigt. Dieses Mikroskop ist durch 3 Schrauben im Fuße seines Stativs in horizontaler Lage auf einer starken eisernen Vertikalstrebe befestigt, die fest mit dem Drehbankbett verbunden ist.

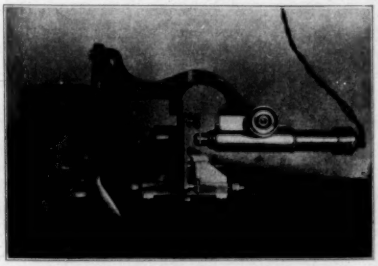


Fig. 3.

Wie Figur 3 zeigt, liegt das Mikroskop quer zur Längsrichtung des Drehbankbettes über diesem, und der Wagen führt den Filmhalter fast streifend vor dem Objektivträgertisch vorbei, mit dem Schlitz unmittelbar vor dem Objektiv.

Die Thermosäule ist nach derselben Art gebaut, wie die von Moll[1]) benützte, bei der Firma Kipp & Zonen in Delft (Holland) hergestellt. Sie besteht aus 18 Elementen aus Konstantan- und Manganinstreifen von 7 μ Dicke und etwa 30 Ω Gesamtwiderstand; sie ist in einen Messingzylinder von 6 mm lichter Weite eingebettet und von einer Messingkappe mit verstellbarem Spalt bedeckt. Sie kann nach Entfernung des Mikroskopokulars an dessen Stelle in den Tubus eingesetzt werden, wie Fig. 3 zeigt. Als Lichtquelle für die Thermosäule dient eine kleine gasgefüllte Halbwattlampe, wie sie für Automobilscheinwerfer gebraucht wird (Osram, 6 Volt, 50 Watt, 83 HK). Der Wolfram-Glühfaden ist derart zu einer geraden Spule aufgerollt, daß eine rechteckige Leuchtfläche von 8 × 1,2 qmm entsteht. Diese wird durch das unter dem Objektträgertisch befestigte Objektiv in etwa 7facher Verkleinerung mitten zwischen die beiden Silberschichten des Films abgebildet. Die so beleuchtete Filmstelle wird nun durch das Mikroskopobjektiv unter 7facher Vergrößerung, also wieder in natürlicher Größe des Glühfadens, genau an derjenigen Stelle im Mikroskoptubus abgebildet, an welcher nach Entfernung des Okulars die Thermosäule ein-

1) W. I. H. Moll, Proc. Phys. Soc. London **33**, 207, 1921.

gesetzt wird. (Bei der Ausmessung von Spektralaufnahmen wird sich empfehlen, eine kleine Schlitzblende im Objektträgertisch unmittelbar vor der photographischen Platte anzubringen, damit die beleuchtete Stelle der photographischen Schicht die Breite einer Spektrallinie nicht übersteigt.)

Schwierigkeiten bereitete anfangs die Lichtintensität, die infolge der starken Lichtabsorption durch die doppelte Silberschicht des Films zur Erzielung der gewünschten Thermoströme nicht ausreichte. Um die auf die Thermosäule fallende Lichtmenge zu erhöhen, wurde zunächst die Lampe äußerlich versilbert, sodaß nun das von der Lampe ausgehende Licht, soweit es nicht im Spiegel absorbiert wurde, nur durch einen kleinen freigelassenen Spalt austreten konnte und somit zum größten Teile auf den Film und in die Thermosäule fallen mußte. Nachdem jedoch der Silberspiegel infolge der starken durch die Lampe entwickelten Hitze mehrmals verdampft war, wurde die Lampe in ein mit Quecksilber gefülltes Eisengefäß eingetaucht. Das Quecksilber bildet nun mit seiner inneren Oberfläche ebenfalls einen Hohlspiegel um die Glasglocke der Lampe und führt zugleich die entwickelte Hitze gut nach außen. Ein vor den Eisentopf gesetzter Ventilator hält die Temperatur des Quecksilbers dauernd auf etwa 40° C. Fig. 3 zeigt den Lampentopf und daneben die Mündung des rechteckigen Windrohrs. Der Austritt des Lichtes wird durch ein zwischen die Glaskugel der Lampe und einen Schlitz in der Gefäßwand dicht eingekittetes Röhrchen ermöglicht. Auf diese Weise läßt sich ein Ausschlag des Galvanometers erzielen, der das Fünffache des mit frei aufgestellter Lampe zu erreichenden beträgt.

Als Meßinstrument für den Thermostrom wird ein Drehspul-Spiegelgalvanometer von Hartmann & Braun benützt, dessen Empfindlichkeit etwa $1{,}35 \cdot 10^{-7}$ Amp. (pro 1 mm Ausschlag bei 1 m Skalenabstand) beträgt. Der nicht benützte Teil der Spule wurde über einen geeigneten Widerstand von 251 Ω geschlossen und dadurch nahezu vollständig aperiodische Einstellung des Spiegels in etwa 5 Sek. erreicht. Der Lichtzeiger für das Galvanometer entsteht dadurch, daß ein sehr hell beleuchteter Spalt durch eine einfache Brillenlinse von +4 Dioptrien über den Galvanometerspiegel auf die Registriertrommel abgebildet wird. Die Entfernung zwischen Galvanometerspiegel und Trommel beträgt 4 m. Als Lichtquelle für die Beleuchtung des Spaltes hat sich die Osrampunktlichtlampe (Wolframbogenlampe, in die Glasglocke einer gewöhnlichen Metallfadenglühlampe eingeschlossen) als sehr bequem und ausreichend erwiesen. Sie befindet sich in einem lichtdicht abgeschlossenen Blechgehäuse, das mit Luftkühlung versehen ist und den Spalt und die Linse trägt.

Die Registriertrommel besteht aus einem Messingzylinder von 16 cm Weite und 30 cm Länge. Sie befindet sich in einem Holzkasten mit lichtdicht schließendem Deckel. Auch die beiden Längswände sind auseinanderklappbar befestigt, um das Auflegen des Registrierpapiers im Dunkeln zu erleichtern. Die dem Galvanometer zugekehrte Wand enthält einen Schlitz von der Länge der Trommel, der durch eine Deckelklappe verschlossen werden kann. Innerhalb sind auf diesem Schlitz 2 Blechbänder verschiebbar so angebracht, daß ein Längsspalt von 0,3 mm Öffnung eingestellt werden kann.

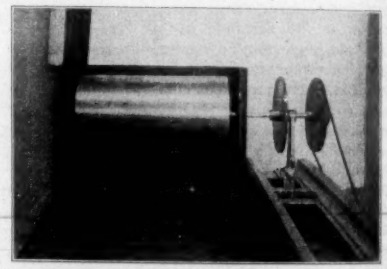


Fig. 4.

Fig. 4 zeigt den Trommelkasten mit hochgeschlagenem Deckel und nach vorn heruntergeklappter Schlitzwand. Durch Regulieren des Heizstroms der Mikroskoplampe können die Thermoströme so beeinflußt werden, daß der Maximalausschlag des Lichtzeigers auf der Trommel 29 cm nicht überschreitet. Der Lichtzeiger trifft durch den Spalt vor der Trommel auf das photographische Papier, das durch darumgelegte Ringe aus Gummifaden auf der Trommel befestigt ist. Wir benötigen das hochempfindliche Bromsilber-Registrierpapier „M“ der Firma Dr. Stolze & Co. (Charlottenburg), dessen Beschaffung uns in dankenswertem Entgegenkommen die Helmholtz-Gesellschaft ermöglicht hat. Die Trommelachse ist in zwei Lagern geführt, die fest mit dem Drehbankbett verbunden sind, und trägt ein auswechselbares Messingrad mit Rille, worin sich ein Stahldraht bei Drehung der Trommel aufwickelt, der den Wagen des Filmhalters unter dem Mikroskop fortbewegt.

Die Bewegung der Trommel erfolgt mittels Riemenantriebs durch einen kleinen Grammophonmotor mit variabler Zentrifugalregulierung, dessen

Umdrehungsgeschwindigkeit durch Schneckenräder und die Riemenscheiben im Verhältnis 1 : 5000 auf die Trommel übertragen wird. Auf diese Weise ist ermöglicht, die Bewegung der Trommel so zu regulieren, daß sich das Registrierpapier in mindestens 5, höchstens 12 Sekunden um 1 mm unter dem Trommelspalt wegbewegt. Die auszumessenden Filme sind 35 cm lang; das benützte Messingrad hat, in der Rillenmitte gemessen, genau denselben Umfang wie die Registriertrommel. Es bewegt sich also der Wagen um ebensoviel unter dem Mikroskop vorwärts, wie das Registrierpapier hinter dem Trommelspalt, sodaß eine Registrierkurve von ebenfalls 35 cm Länge entsteht, die in einer Zeit von mindestens 30, höchstens 70 Min. aufgenommen werden kann. (Für Spektralaufnahmen, welche im allgemeinen bedeutend kürzer sind, können nach Belieben kleinere Rillenräder zur Kuppelung des Wagens mit der Trommel Verwendung finden. Dadurch wird bei gleichbleibender Geschwindigkeit der Trommel die des Wagens entsprechend verlangsamt, und es entsteht eine Verlängerung der Registrierkurve in der Abszissenrichtung. Die auf diese Weise erreichte Vergrößerung der Linienabstände erleichtert ihre Ausmessung bedeutend, während die Verlangsamung der Wagenbewegung der Auswertung schmaler Linien nur günstig sein kann.)

Die ganze Einrichtung ist in einem lichtdichten Verschlage im untersten Stockwerke des Instituts untergebracht, so daß sich Erschütterungen des Gebäudes kaum bemerkbar machen.

Die Bewegung der Trommel und des Wagens geschieht durch einen Wechselstrommotor, die Mikroskoplampe wird durch Akkumulatoren geheizt, die Punktlampe vor dem Galvanometer sowie der Motor des Ventilators mit Gleichstrom betrieben. Um diese drei Stromkreise nach vollständigem Durchlaufen des Films unter der Thermosäule selbsttätig auszuschalten, wird durch geeignet am Wagen angebrachten Kontakt ein Relais betätigt, sodaß sich die Anwesenheit einer die Apparatur während des Betriebes bedienenden Person erübrigt.

Die verschiedenen Fehlerquellen sind soweit als möglich überwunden. Die Trägheit der Thermosäule ist geringer als 2 Sek., die des Galvanometers geringer als 5 Sek., sodaß die endgültige Einstellung des Lichtzeigers in weniger als 7 Sek. erfolgt sein muß. Die Fortbewegungsgeschwindigkeit des Filmhalters ist so bemessen, daß dieses Nacheilen des Lichtzeigers eine seitliche Verschiebung der Registrierkurve um etwa einen halben Millimeter bedeutet; da sie konstant bleibt, verändert sie die Kurvenform nicht. Der durch den Lichtzeiger gezogene Strich hat eine Breite von etwa 1/2 mm; er ist so scharf begrenzt, daß sich die Lage der Mittellinie genau genug entnehmen läßt.

Die Kurve zeigte zunächst auch bei stillgestelltem Film, also konstant bleibender Schwärzung, feine Zacken; diese schienen in erster Linie von der Inkonstanz der Lichtemission der Mikroskoplampe herzurühren, die anfänglich mittels eines Vorschaltwiderstandes an die städtische Netzspannung gelegt war, deren Schwankungen auf diese Weise registriert wurden. Wir sahen uns daher genötigt, zur Heizung durch Akkumulatoren überzugehen. Auch jetzt noch bemerkbare feine Zacken der Kurve verschwanden völlig, als das gesamte Mikroskop und ein Teil der Drahtleitung zum Galvanometer zum Schutze gegen Temperaturschwankungen der Umgebung in Watte gepackt waren.

Um die Apparatur zu eichen, genügt es, einen Film mit einer Reihe von Punkten bekannter Schwärzung auszuphotometrieren und die erhaltenen Ausschläge über den zugehörigen Schwärzungen als Abszissen zu einer Kurve zu vereinigen. Diese Eichkurve zeigt einen sehr steilen Anstieg im Bereiche geringer Schwärzungen, um sich später stark abzuflachen. Die Apparatur hat somit die höchste Empfindlichkeit für Stellen geringster Schwärzung. Dies geht in anschaulicher Weise aus Fig. 5 hervor,

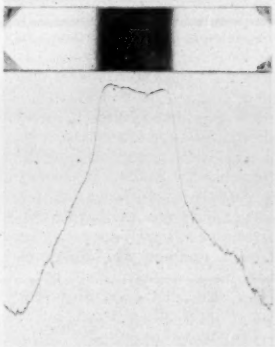


Fig. 5.

welche als Beispiel einen ausphotometrierten Film und rechts daneben die erhaltene Registrierkurve zeigt. Die Zacken der Kurve erscheinen bei wiederholter Aufnahme des Films stets bis auf die kleinsten Einzelheiten genau wieder und stellen also die dem bloßen Auge nicht sichtbaren geringen Helligkeitsunterschiede an den Stellen größter Durchsichtigkeit des

Films dar. Dem mittleren, stark geschwärzten Teil des Films, der eine strichförmige Aufhellung enthält, entspricht der mittlere Kurventeil geringsten Galvanometerausschlags mit der einzelnen Spitze.

Es ist den Verff. eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Fr. Dessauer ihren besten Dank auszusprechen für die Anregung zu dem beschriebenen Aufbau, das rege Interesse am Fortschritte der Arbeit und die Überlassung der Mittel des Instituts.

(Eingegangen 14. Juli 1925.)

Zur tensoranalytischen Darstellung der Elastizitätstheorie.

Von Hans Thirring.

Zusammenfassung.

Die Grundgleichungen der Elastizitätstheorie werden unter Benützung der Tensoranalysis auf beliebige krummlinige Koordinaten übertragen. Die physikalische Bedeutung der dabei auftretenden Tensorgrößen wird anschaulich gemacht.

Durch die Arbeiten der Relativitätsliteratur hat sich der von Ricci und Levi-Cività geschaffene absolute Differentialkalkül in weiteren physikalischen Kreisen eingebürgert und ist im Laufe des letzten Jahrzehntes unter dem Namen Tensoranalysis populär geworden. In der Tat bietet auch die Tensorschreibweise vermöge ihrer Kürze und Eleganz gewisse Vorteile. Vor allem lassen sich mit ihrer Hilfe die physikalischen Grundgleichungen ohne weiteres in eine für alle Koordinatensysteme gültige allgemein kovariante Form bringen. Die Relativitätstheorie macht davon ausgiebigen Gebrauch, indem sie die Grundgesetze allgemein kovariant gegenüber beliebigen Transformationen der Raum — Zeitkoordinaten schreibt. Im Rahmen der klassischen Physik wird man sich dagegen mit der Kovarianz gegenüber beliebigen Transformationen der Raum-Koordinaten allein begnügen. Das natürlichste Anwendungsgebiet der Tensoranalysis innerhalb der klassischen Physik ist dabei die Elastizitätstheorie, aus der ja der Tensorbegriff ursprünglich hervorgegangen ist.

Dem Verfasser ist nun bei der Durchsicht der einschlägigen Literatur aufgefallen, daß keine Darstellung der Elastizitätstheorie in allgemein krummlinigen Koordinaten existiert, die von der Bezeichnungsweise und den Lehrsätzen der Tensoranalysis konsequenten Gebrauch macht. Ricci und Levi-Cività bringen zwar am Schlusse ihrer grundlegenden Arbeit über den absoluten Differentialkalkül[1]) eine ganz kurze diesbezügliche Bemerkung, ohne jedoch auf die anschauliche Bedeutung der vorkommenden physikalischen Größen einzugehen. Die übrigen Darstellungen der Elastizitätstheorie in krummlinigen Koordinaten[2]) beschränken sich nun meist auf krummlinige Orthogonalkoordinaten und verwenden zudem im allgemeinen eine schwer verständliche Symbolik, die von der jetzt geläufigen Tensorschreibweise abweicht. Es scheint daher nicht unangebracht zu sein, eine kurze Darstellung der elastischen Grundgleichungen in beliebigen krummlinigen Koordinaten unter Verwendung der Tensorsymbolik zu bringen, wie sie vom Verfasser für Vorlesungszwecke benutzt wird. Eine solche Darstellung eignet sich einerseits gut als Anwendungsbeispiel für die Tensoranalysis und andererseits führt sie auf kürzestem Wege zu allgemeinen Formeln, die zur Behandlung spezieller Probleme der Elastizitätstheorie in irgendwelchen Koordinaten benützt werden können. Vorausgesetzt ist die Kenntnis der elementaren Elastizitätstheorie und der Rechenregeln der Tensoranalysis. Wir bezeichnen die allgemein krummlinigen Koordinaten mit x^i $(i = 1, 2, 3)$ und die Koeffizienten des Linienelementes mit g_{ik}.

§ 1. Der Deformationstensor.

Zwei unendlich benachbarte Punkte A und B eines elastischen Körpers sollen vor der Deformation die Koordinaten x^i und $x^i + dx^i$ $(i = 1, 2, 3)$ haben; das Quadrat ihres Abstandes ist dann

Fig. 1.

$$ds^2 = g_{ik} dx^i dx^k.$$

Infolge der Deformation wandern die beiden Punkte nach A' bzw. B' mit den Koordinaten

$$x^i + \delta x^i, \text{ bzw. } x^i + \delta x^i + dx^i + \delta dx^i.$$

1) Ricci und Levi-Cività, Mathem. Ann. 54, 125, 1901.

2) G. Lamé, Leçons sur les Coordonnées curvilignes, Paris 1859; E. Beltrami, Tor. Mem. (3), I. 461, 1871; M. Abraham, Enzykl. d. math. Wiss., IV, 14, 20; L. Maurer, Arch. d. Math. u. Phys. 6, 1, 1904; Love-Timpe, Lehrb. der Elastizität. Teubner 1907. § 19; O. Tedone, Enz. d. math. Wiss. Bd. IV, 2 II. Heft 1, S. 71; Th. Pöschl, Mathem. Zeitschr. 11, 89, 1921.

Unter Berücksichtigung von

$$\delta dx^i = d\delta x^i = \frac{\partial \delta x^i}{\partial x^k} dx^k \tag{1}$$

findet man für die durch die Deformation verursachte Änderung des Abstandsquadrates den Ausdruck

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1}{2}\delta(ds^2) \\ &= \left(\frac{1}{2}\frac{\partial g_{ik}}{\partial x^m}\delta x^m + g_{im}\frac{\partial \delta x^m}{\partial x^k}\right) dx^i dx^k \\ &= C_{ik} dx^i dx^k \end{aligned}\right| \tag{2}$$

mit

$$C_{ik} = \frac{1}{2}\frac{\partial g_{ik}}{\partial x^m}\delta x^m + g_{im}\frac{\partial \delta x^m}{\partial x^k}. \tag{3}$$

C_{ik} ist ein kovarianter Tensor zweiten Ranges, da sein inneres Produkt mit den binären Produkten der Koordinatendifferentiale auf den Skalar $\frac{1}{2}\delta(ds^2)$ führt.

Wir bilden den zu C_{ik} gehörigen symmetrischen Tensor D_{ik}

$$\left.\begin{aligned} D_{ik} &= \frac{1}{2}(C_{ik} + C_{ki}) \\ &= \frac{1}{2}\left(\frac{\partial g_{ik}}{\partial x^m}\delta x^m + g_{im}\frac{\partial \delta x^m}{\partial x^k} + g_{km}\frac{\partial \delta x^m}{\partial x^i}\right) \end{aligned}\right| \tag{3a}$$

für den ebenfalls gilt:

$$\frac{1}{2}\delta(ds^2) = D_{ik} dx^i dx^k.$$

Die zu D_{ik} gehörigen gemischten Tensorkomponenten heißen:

$$\left.\begin{aligned} D_k^i &= g^{im} D_{mk} \\ &= \frac{1}{2}\left(g^{im}\frac{\partial g_{mk}}{\partial x^l}\delta x^l + \frac{\partial \delta x^i}{\partial x^k} + g^{im} g_{kl}\frac{\partial \delta x^l}{\partial x^m}\right) \end{aligned}\right| \tag{3b}$$

sie sind natürlich in i und k nicht mehr symmetrisch.

Aus D_k^i und dx^k kann man durch innere Multiplikation einen kontravarianten Tensor zweiten Ranges bilden:

$$\delta' dx^i = D_k^i dx^k. \tag{4}$$

Diese Größe ist nicht zu verwechseln mit dem in Gl. (1) auftretenden

$$\delta dx^i = \frac{\partial \delta x^i}{\partial x^k} dx^k.$$

Die Bedeutung von $\delta' dx^i$ erkennt man durch Vergleich mit der entsprechenden Formel in cartesischen Koordinaten:

$$\begin{aligned} \delta' dx &= x_x dx + x_y dy + x_z dz, \\ \delta' dy &= y_x dx + y_y dy + y_z dz, \\ \delta' dz &= z_x dx + z_y dy + z_z dz. \end{aligned}$$

Diese Formel stellt bekanntlich die reine Deformationsverschiebung (abzüglich Translation und Drehung) dar. Unter Bezugnahme auf Fig. 1 bedeuten also:

dx^i die Koordinatendifferenzen zwischen A und B,

δx^i die Koordinatendifferenzen zwischen A und A',

$d\delta x^i = \delta dx^i$ die Unterschiede zwischen den Koordinatendifferenzen von A, B und A', B'.

Um noch die Bedeutung von $\delta' dx^i$ zu verstehen, bedenken wir, daß bei der Gesamtdeformation des Körpers das Volumelement, das die unendlich benachbarten Punkte A und B enthält, eine Translation und eine Drehung erleidet und außerdem noch in sich deformiert wird. In δdx^i ist der von dieser Drehung herrührende Teil der Relativverschiebung noch inbegriffen; $\delta' dx^i$ gibt dagegen den von der reinen Deformation allein herrührenden Anteil der Relativverschiebung an. Denken wir uns daher die Gerade $A'B'$ durch eine starre Parallelverschiebung so weit in die ursprüngliche Lage zurückgebracht, daß A' wieder mit A koinzidiert. Dann denken wir uns noch die Drehung, die die Umgebung von AB bei der Deformation erlitten hatte, dadurch rückgängig gemacht, daß wir die durch A' gehenden Hauptdilatationsachsen in die ursprüngliche Stellung zurückdrehen. Durch diese gedachten Operationen gelangt B' in die Lage B''. Die Größe $\delta' dx^i$ gibt nun die Koordinatendifferenzen zwischen B und B'' an.

Das innere Produkt aus dem infinitesimalen Vektor dx^k und dem Tensor D_k^i gibt also die von der reinen Deformation herrührende Änderung dieses Vektors an. Wir bezeichnen darum D_k^i als den Deformationstensor, seine Komponenten heißen Deformationsgrößen; in rechtwinkeligen Koordinaten gehen sie in die bekannten Ausdrücke über:

$$x_x = \frac{\partial \delta x}{\partial x}; \quad \ldots \quad y_z = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \delta y}{\partial z} + \frac{\partial \delta z}{\partial y}\right).$$

Die durch Verjüngung von D_k^i gebildete Größe

$$D_i^i = \Theta \tag{5}$$

ist ein Skalar und hat darum in beliebigen Koordinaten dieselbe Bedeutung wie in rechtwinkeligen; sie stellt die Volumsdilatation pro Volumseinheit dar. Durch innere Multiplikation mit sich selbst entsteht aus D_k^i die quadratische Invariante $D_k^i D_i^k$. Sie wird in der Elastizitätstheorie häufig in der Kombination verwendet:

$$H = \tfrac{1}{2}(D_k^i D_i^k - D_i^{i\,2}). \tag{6}$$

§ 2. Der Spannungstensor.

Wir führen zunächst rechtwinkelige Koordinaten x_i' ein und definieren wie üblich die Spannungskomponenten: $\Pi_i^{k'}$ ist die zur x_k'-Achse gehörige Komponente der Flächenkraft, die auf ein zur x_i'-Achse senkrecht stehendes Flächenelement wirkt. Die von den Flächenkräften $\Pi_i^{k'}$ bei der Deformation $D_k^{i'}$ pro Volumseinheit geleistete Arbeit ist bekanntlich gegeben durch den Ausdruck

$$\varphi = D_k^{i'} \Pi_i^{k'}.$$

Das elastische Potential φ ist dabei sowohl seiner physikalischen Bedeutung nach als auch seiner Form nach eine Invariante. Sein Ausdruck wird daher auch in beliebigen Koordinaten lauten

$$\varphi = D_k^i \Pi_i^k, \tag{7}$$

wobei D_k^i der durch die Gleichungen (3a) gegebene Deformationstensor ist und die Größen Π_i^k aus den oben für rechtwinkelige Koordinaten definierten $\Pi_i^{k'}$ durch die Transformationsformeln hervorgehen

$$\Pi_i^k = \frac{\partial x^k}{\partial x^{i'}} \frac{\partial x^{m'}}{\partial x^i} \Pi_m^{i'}. \tag{8}$$

Aus (7) folgt

$$\Pi_i^k = \frac{\partial \varphi}{\partial D_k^i}, \tag{9}$$

von welcher Gleichung später Gebrauch gemacht werden soll.

Es handelt sich nun darum, die physikalische Bedeutung der durch die Gleichungen (8) eingeführten Größen anschaulich zu machen. Wir treffen für das folgende das Übereinkommen, daß über eingeklammerte Indizes nicht zu summieren ist. Wir formen dann Gl. (8) durch beiderseitige Multiplikation mit $\sqrt{\frac{g_{(kk)}}{g_{(ii)}}}$ folgendermaßen um:

$$\left.\begin{aligned} \sqrt{\frac{g_{(kk)}}{g_{(ii)}}}\,\Pi_i^k &= \sqrt{\frac{g_{(kk)}}{g_{(ii)}}}\,\Pi_m^{i'} \frac{\partial x^k}{\partial x^{i'}} \frac{\partial x^{m'}}{\partial x^i} \\ &= \left(\Pi_m^{i'} \cdot \frac{1}{\sqrt{g_{(ii)}}} \frac{\partial x^{m'}}{\partial x^i}\right)\left(\sqrt{g_{(kk)}} \frac{\partial x^k}{\partial x^{i'}}\right) \end{aligned}\right\}. \tag{10}$$

Nun erinnern wir uns an folgende Beziehung: Die auf rechtwinkelige Koordinaten bezogenen Komponenten der Flächenkraft auf ein beliebig orientiertes Flächenelement mit der Normalen n sind gegeben durch

$$\Pi_m^{i'} \frac{dx^{m'}}{dn} = \Pi_m^{i'} \cos(x^{m'}, n).$$

Andererseits ist

$$\frac{1}{\sqrt{g_{(ii)}}} \frac{\partial x^{m'}}{\partial x^i}$$

gleich dem cos des Winkels zwischen der Tangente an die (krummlinige) Koordinatenlinie x^i und der $x^{m'}$-Achse des rechtwinkeligen Systems. Der erste Faktor des Ausdruckes (10)

$$\Pi_m^{i'} \frac{1}{\sqrt{g_{(ii)}}} \frac{\partial x^{m'}}{\partial x^i} \tag{11}$$

bedeutet also die zur rechtwinkeligen Koordinate $x^{i'}$ gehörige Komponente der Flächenkraft auf ein Flächenelement, das auf die (krummlinige) Koordinatenlinie x^i senkrecht steht. Wir denken uns in dem betrachteten Punkte O, Fig. 2, ein geradliniges schiefwinkeliges Koordinatensystem ξ^k errichtet, das die in O sich schneidenden Koordinatenlinien x^k dort tangiert. Die durch Parallelprojektion auf die schiefwinkeligen Koordinatenlinien erzeugten Komponenten der Flächenkraft erhält man, wenn man die oben angegebenen rechtwinkeligen Komponenten (11) mit $\frac{\partial \xi^k}{\partial x^{i'}}$ multipliziert und über l summiert. Nun ist aber

$$d\xi^k = \sqrt{g_{(kk)}}\, dx^k$$

und daher

$$\frac{\partial \xi^k}{\partial x^{i'}} = \sqrt{g_{(kk)}} \frac{\partial x^k}{\partial x^{i'}}.$$

Durch Multiplikation dieses Ausdruckes mit (11) erhalten wir aber gerade die Größe (10). Der durch (8) eingeführte Tensor Π_i^k hat also folgende physikalische Bedeutung:

$$\sqrt{\frac{g_{(kk)}}{g_{(ii)}}}\,\Pi_i^k$$

ist die durch Parallelprojektion auf die Tangente der i-ten Koordinatenlinie erzeugte Komponente der Flächenkraft, die auf ein zur k-ten Koordinatenlinie senkrecht stehendes Flächenelement wirkt. In Fig. 2 sind die betreffenden Verhältnisse für den zweidimensionalen Fall dargestellt; df ist ein auf der Koordinatenlinie x^1 senkrecht stehendes Flächenelement, OP sei der Vektor der darauf wirkenden Flächenkraft. Die Parallelprojektionen dieses Vektors auf die Tangenten der Koordinatenlinien sind OQ und OR. Nach dem oben Gesagten gilt nun

$$OQ = \Pi_1^1; \quad OR = \sqrt{\frac{g_{22}}{g_{11}}}\,\Pi_1^2.$$

Die auf ein Volumelement des deformierten Körpers wirkende Gesamtkraft setzt sich zusammen aus einer etwa vorhandenen Volumkraft und aus der Resultierenden der an der

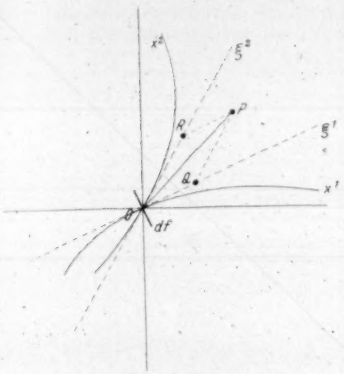


Fig. 2. Komponenten des Spannungstensors in krummlinigen Koordinaten.

Oberfläche des Volumelementes wirkenden Flächenkräfte. Wir verwenden die folgenden Bezeichnungen:

f_k kovariante Komponenten der Volumkraft pro Volumseinheit;

p_k kovariante Komponenten der Resultierenden aus den an der Oberfläche des Volumelementes angreifenden Flächenkräften, dividiert durch das Volum dieses Elementes.

In rechtwinkeligen Koordinaten ergibt sich für p_k unter Verwendung des Gaußschen Integralsatzes bekanntlich die Formel

$$p_k' = \frac{\partial \Pi_k^{i\prime}}{\partial x^{i\prime}}. \tag{12}$$

Die Verallgemeinerung dieser Formel auf beliebige Koordinaten ist gegeben durch den Ausdruck für die kovariante Tensordivergenz[1])

$$p_k = \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial (\sqrt{g}\, \Pi_k^i)}{\partial x^i} - \Gamma_{ik}^l \Pi_l^i, \tag{12a}$$

wobei gesetzt ist

$$\Gamma_{ik}^l = \begin{Bmatrix} ik \\ l \end{Bmatrix} = g^{lm} \Gamma_{m,ik};$$

$$\Gamma_{m,ik} = \begin{bmatrix} ik \\ m \end{bmatrix} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial g_{im}}{\partial x^k} + \frac{\partial g_{mk}}{\partial x^i} - \frac{\partial g_{ik}}{\partial x^m} \right).$$

Die Gleichgewichtsbedingungen für den statischen Zustand drücken das Verschwinden der Gesamtkraft $Q_k = f_k + p_k$ aus:

$$Q_k = f_k + \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial (\sqrt{g}\, \Pi_k^i)}{\partial x^i} - \Gamma_{ik}^l \Pi_l^i = 0. \tag{13}$$

[1]) Vgl. A. Einstein, Ann. d. Phys. **49**, 769, 1916, Gl. (41).

Die bei der Verschiebung x^k gegen die Volumkräfte und Spannungen geleistete Gesamtarbeit ist gegeben durch

$$\delta W = Q_k \delta x^k.$$

Die kovarianten Kraftkomponenten Q_k spielen also dieselbe Rolle wie die meist auch mit Q_k bezeichneten generalisierten Kräfte der Lagrangeschen Gleichungen. Man erhält daher die Bedingungen für das dynamische Gleichgewicht am einfachsten, indem man sich die Lagrangeschen Bewegungsgleichungen für ein Volumelement bildet

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}^k} \right) - \frac{\partial T}{\partial q^k} = Q_k, \tag{14}$$

wobei die q^k die kovarianten Komponenten der oben mit δx^k bezeichneten Verschiebung darstellen. Für Q_k ist der Ausdruck (13) einzusetzen; er stellt die Gesamtkraft pro Volumseinheit dar. Wir haben daher auch für T die kinetische Energie pro Volumseinheit zu setzen:

$$T = \frac{\varrho}{2}\left(\frac{ds}{dt} \right)^2 = \frac{\varrho}{2} g_{ij} \dot{q}^i \dot{q}^j. \tag{15}$$

Durch Einsetzen von (13) und (15) in (14) erhält man nach geläufigen Umformungen[1])

$$\left.\begin{aligned} &\varrho (g_{ik}\ddot{q}^i + \Gamma_{k,il} \dot{q}^i \dot{q}^l) \\ &= f_k + \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial (\sqrt{g}\, \Pi_k^i)}{\partial x^i} - \Gamma_{ik}^l \Pi_l^i \end{aligned}\right\}. \tag{16}$$

Diese Gleichung stellt die allgemeine Bedingung für das dynamische Gleichgewicht elastischer Medien in beliebigen Koordinaten dar.

§ 3. Der Zusammenhang zwischen Spannungs- und Deformationstensor.

Nach dem verallgemeinerten Hookeschen Gesetz sind die Komponenten des Spannungstensors lineare Funktionen der Deformationsgrößen:

$$\Pi_i^k = a_{il}^{km} D_m^l. \tag{17}$$

Das elastische Potential wird dann gemäß (17) und (7)

$$\omega = a_{il}^{km} D_m^l D_k^i. \tag{18}$$

Die Größen a_{il}^{km} stellen die gemischten Komponenten eines Tensors 4. Ranges dar. Sie heißen Elastizitätskonstanten und werden meist der Einfachheit halber mit zwei Indizes bezeichnet:

$$a_{11} \ldots a_{66}.$$

Bei Substanzen, die Symmetrieeigenschaften besitzen, ändern die Elastizitätskonstanten ihre

[1]) Vgl. E. T. Whittaker, Analytical Dynamics, Cambridge 1904, Ch. II, § 28.

Werte bei solchen Transformationen nicht, die den Deckbewegungen des Kristalls entsprechen. Die simultane Forderung der Kovarianz von a_{ij}^{km} gegenüber beliebigen Transformationen und der Invarianz jeder einzelnen Komponente gegenüber der Transformationsgruppe der Deckbewegungen führt bekanntlich zu der Bedingung, daß einzelne von den Elastizitätskonstanten verschwinden müssen, während andere einander gleich werden, so daß sich ihre Zahl immer mehr reduziert, je höher die Symmetrie des Kristalls ist, bis schließlich für den isotropen Körper nur mehr die beiden Elastizitätskonstanten a_{11} und a_{12} übrig bleiben.

Bei Verwendung rechtwinkeliger Koordinaten heißt der Ausdruck für das elastische Potential eines isotropen Körpers bekanntlich:

$$2\omega = a_{11}\Theta^2 + 2(a_{11} - a_{12})H, \qquad (19)$$

wobei Θ und H die durch (5) und (6) gegebenen Skalare darstellen. Aus der Invarianz von ω, Θ und H gegenüber beliebigen Transformationen folgt, daß auch a_{11} und a_{12} bei isotropen Körpern allgemein invariant sind, folglich stellt (19) den Ausdruck für das elastische Potential eines isotropen Körpers in beliebigen Koordinaten dar. Führt man an Stelle der Elastizitätskonstanten a_{11} und a_{12} den Elastizitätsmodul E und die Poissonsche Konstante η durch die Gleichungen ein

$$\left.\begin{aligned} a_{11} &= \frac{E(1-\eta)}{(1+\eta)(1-2\eta)} \\ a_{12} &= \frac{E\eta}{(1+\eta)(1-2\eta)} \end{aligned}\right\}, \qquad (20)$$

so geht (19) über in:

$$2\omega = \frac{E}{1+\eta}\left(\frac{1-\eta}{1-2\eta}\Theta^2 + 2H\right). \qquad (19a)$$

Für das Folgende ist es jedoch am zweckmäßigsten, den Ausdruck für das elastische Potential durch Elimination von H mittelst (6) so umzuformen:

$$2\omega = a_{12}\Theta^2 + (a_{11} - a_{12})D_k^i D_i^k. \qquad (19b)$$

Der gewünschte Zusammenhang zwischen Spannungstensor und Deformationstensor ergibt sich dann aus (9) und (19b)

$$\Pi_i^k = \delta_i^k a_{12}\Theta + (a_{11} - a_{12})D_i^k, \qquad (21)$$

wobei $\delta_i^k = \begin{cases} 1, & i = k \\ 0, & i \neq k \end{cases}$ bedeutet.

Um die Gleichungen (21) nach den Deformationsgrößen aufzulösen, bildet man zunächst durch Verjüngung von (21) den zum Spannungstensor gehörigen Skalar

$$\left.\begin{aligned} H = \Pi_i^i &= 3a_{12}\Theta + (a_{11} - a_{12})D_i^i \\ &= (a_{11} + 2a_{12})\Theta, \\ \Theta &= \frac{H}{a_{11} + 2a_{12}} \end{aligned}\right\}. \qquad (22)$$

Dies gibt in (21) eingesetzt

$$\Pi_i^k = \delta_i^k \frac{a_{12}H}{a_{11} + 2a_{12}} + (a_{11} - a_{12})D_i^k,$$

und nach D_i^k aufgelöst

$$D_i^k = \frac{1}{a_{11} - a_{12}}\left(\Pi_i^k - \delta_i^k \frac{a_{12}H}{a_{11} + 2a_{21}}\right). \qquad (23)$$

Führt man an Stelle von a_{11} und a_{12} wieder E und η ein, so erhält man

$$D_i^k = \frac{1}{E}\{(1+\eta)\Pi_i^k - \delta_i^k \eta H\}. \qquad (23a)$$

Die Gleichungen (21), (23) bzw. (23a) geben in beliebigen Koordinaten den Zusammenhang zwischen Spannungstensor und Deformationstensor eines ideal elastischen isotropen Körpers an.

(Eingegangen 16. Juli 1925.)

Zur Theorie der Abreißmethode.

Von J. J. Tichanowsky.

§ 1. Die Abreißmethode, welche eine von den ältesten Methoden der Bestimmung der Kapillarkonstanten (eine von den ersten Bestimmungen der Kapillarkonstanten nach dieser Methode scheint von Taylor am Anfang des 18. Jahrhunderts gemacht zu sein) ist, wurde sehr lange Zeit in ungenügend strenger theoretischer Form angewendet. Sogar jetzt wird die Theorie der Abreißmethode in einigen der allbekannten Handbücher der Physik ganz unrichtig dargestellt. Eine vollständige Übersicht der Theorie dieser Methode gibt es nicht. Wir halten es daher für nicht unnützlich, eine Übersicht der Theorie verschiedener Fälle der Abreißmethode vorzulegen. Die Bezeichnungen sind in allen Formeln die gleichen, sie sind abgeändert gegen die Bezeichnungen der Autoren.

Das Abreißproblem in seiner allgemeinsten Form kann, wie bekannt, folgendermaßen gefaßt werden. Gegeben ist ein Körper, der durch die gegebene Flüssigkeit benetzt wird und welcher, mit dieser Flüssigkeit in Berührung gebracht und etwas nach oben gehoben, eine gewisse Flüssigkeitsmenge nach sich zieht; diese Menge nimmt bei der Änderung der Hebungshöhe des Körpers bis zu einem Wert zu, bei welchem das Gewicht der gehobenen Flüssig-

keit ihr Maximum erreicht und infolgedessen ein Abreißen der Flüssigkeit von dem Körper stattfindet. Für einen beliebigen Moment wird das Gewicht der durch den Körper gehobenen Flüssigkeit durch die Gleichung

$$p = vs \qquad (1)$$

ausgedrückt, wo v das Volumen der gehobenen Flüssigkeit, s ihr spezifisches Gewicht ist[1]).

Die Grundlage der Abreißmethode bildet, wie bekannt, der Umstand, daß v eine Funktion der Kapillarkonstante der Flüssigkeit a^2 ist. Außerdem ist v eine Funktion der Hebungshöhe (h) irgendeines Punktes des Körpers über dem Flüssigkeitsniveau[2]) und auch gewisser Größen, welche die Form und die Dimensionen des Körpers charakterisieren. Für den Moment der Abreißung ist

$$\frac{dp}{dh} = 0. \qquad (2)$$

Die Gleichungen (1) und (2) gestatten uns, H (Wert h für Moment der Abreißung) zu eliminieren und geben uns die Relation zwischen P (Wert p für den Moment der Abreißung), s, a^2 und der Charakteristiken der Form und Dimensionen des Körpers. Diese Relation stellt eine grundlegende Formel der Abreißmethode dar, welche aus der Abreißungskraft P die Kapillarkonstante a^2 zu bestimmen erlaubt.

In allgemeiner Form kann die Lösung des Abreißproblems nicht bis zu Ende geführt werden und dieses Problem ist zurzeit nur in einigen speziellen Fällen, welche wir in annähernd geschichtlicher Reihenfolge anführen werden, gelöst worden.

1. Der Fall einer kreisförmigen Platte mit sehr großem Radius (r). Die Lösung ist von Laplace[3]) in der Form

$$P = \pi r^2 s a \sqrt{2}\left[1 - \frac{1}{3\sqrt{2}}\left(\frac{a}{r}\right)\right] \qquad (3)$$

gegeben worden, wobei er sich auf die Glieder $\frac{a}{r}$ in erster Potenz beschränkte.

Später ist Poisson[1]) auf anderem Wege zu Formel (3) gelangt.

Die strengste und genaueste Lösung des Abreißungsproblems für den Fall der Platte mit großem Radius stammt von Lohnstein[2]), welcher dieselbe in folgender Form gegeben hat:

$$P = \pi r^2 s a \sqrt{2}\left[1 - \frac{1}{3\sqrt{2}}\left(\frac{a}{r}\right) + \right. \\ \left. + \frac{35}{36}\left(\frac{a}{r}\right)^2 - \frac{83}{216\sqrt{2}}\left(\frac{a}{r}\right)^3 + \cdots\right]. \qquad (4)$$

2. Der Fall einer kreisförmigen Platte mit sehr kleinem Radius (r). Die Lösung ist von Poisson[3]) gegeben

$$P = \pi r s\left[r^2\left(\log\frac{2a\sqrt{2}}{r} - c\right) + a^2\right], \qquad (5)$$

wo $c = 0{,}57721$.

3. Der Fall eines dünnen Ringes von unendlich großem Radius mit rechteckigem Querschnitt. Die Lösung ist von Cantor[4]) gegeben in der Form

$$P = \pi s(r_1 + r_2) a^2\left[1 + 4\left(\frac{n}{a}\right) + 2\left(\frac{n}{a}\right)^2\right], \qquad (6)$$

wo r_1 und r_2 äußerer und innerer Radius des Ringes, $4n = r_1 - r_2$.

Eine genauere Lösung dieses Falles wurde vom Verfasser[5]) in folgender Form gegeben

$$P = \pi s(r_1 + r_2) a^2\left[1 + 4\left(\frac{n}{a}\right) + 2\left(\frac{n}{a}\right)^2 - \right. \\ - 2\left(\frac{n}{a}\right)^3 + 2\left(\frac{n}{a}\right)^4 - 2{,}5\left(\frac{n}{a}\right)^5 + 4\left(\frac{n}{a}\right)^6 - \\ \left. - 7{,}25\left(\frac{n}{a}\right)^7 + \cdots\right]. \qquad (7)$$

4. Der Fall eines dicken Ringes mit unendlich großen Radien und rechteckigem Querschnitt. Die Lösung wurde vom Verfasser[6]) gegeben:

$$P = \pi s(r_1^2 - r_2^2) a\sqrt{2}\left[1 + \frac{1}{16}\left(\frac{a}{n}\right)^2 - \right. \\ \left. - \frac{5}{512}\left(\frac{a}{n}\right)^4\right]. \qquad (8)$$

5. Der Fall eines Ringes von unendlichem Radius mit kreisförmigem Querschnitt. Die Lösung dieses Falles ist von Cantor[7]) gegeben,

1) In einigen Fällen ist es passender, die Berechnung des vollen Volumens der durch den Körper gehobenen Flüssigkeit mit der Ausrechnung des hydrostatischen Druckes, welchen der versenkte Körper erfährt, und der vertikalen Komponente der Oberflächenspannung an der Grenzlinie Flüssigkeit—Luft—Körper zu ersetzen (vgl. Leduc u. Sacerdote, C. R., 1902).

2) In einigen Fällen (s. unten) ist v außerdem Funktion von noch einigen Größen, wie Randwinkel ω und einem gewissen Winkel Θ, welchen wir als Senkungswinkel bezeichnen wollen. Indem wir entsprechende Annahmen machen werden, können wir auch dann v als eine Funktion nur von h darstellen.

3) Laplace, Sur l'action capillaire. Supplément au X. livre du traité de mécanique céleste 1806, p. 467.

1) Poisson, Nouvelle théorie de l'action capillaire, p. 233. Paris 1831.

2) Lohnstein, Ann. d. Phys. **25**, 815, 1908.

3) Poisson, l. c., p. 239.

4) Cantor, Wied. Ann. **47**, 399, 1892.

5) Tichanowsky, diese Zeitschr. **25**, 300, 1924.

6) Ebenda. In der Formel für den dicken Ring, welche in der zitierten Arbeit angeführt wurde, haben sich einige Fehler eingeschlichen, darum führen wir jetzt diese Formel in berichtigter Form an.

7) Cantor, l. c.

welcher drei Gleichungen, die die Abreißungskraft (P), die Hebungshöhe ($\varkappa$) des niedrigsten Punktes des Ringes im Moment der Abreißung, die Oberflächenspannung (α), den Randwinkel (ω) und den Senkungswinkel (Θ) enthalten, aufstellte. Wenn man experimentell P und $\varkappa$ bestimmt, so geben diese drei Gleichungen die Möglichkeit prinzipiell α, ω und Θ zu bestimmen. Die Lösung der Aufgabe ist nicht bis zur praktisch anwendbaren Formel geführt worden, aber sie ist allgemeiner gestellt, als von den Autoren, die diese Frage weiter bearbeitet haben.

P. Lenard[1]) hat die Lösung dieses Problems für den Fall eines sehr dünnen Ringes und bei der Annahme, daß der Randwinkel gleich Null ist, gegeben. Trotz der Üblichkeit dieser Annahme für den Fall des völligen Benetzens, soll sie allerdings nicht anders als eben als eine Annahme angesehen werden[2]). Lenard hat die Lösung des Abreißungsproblems eigentlich für den Fall eines geraden Stäbchens mit kreisförmigem Querschnitt gegeben, wobei diese Lösung auch für den Fall eines Ringes mit unendlichem Radius anwendbar ist. Indem er freilich eine annähernde Lösung des Problems gibt, beschränkt sich Lenard, streng genommen, nur auf die ersten Potenzen des Radius (ϱ) des Ringquerschnittes, was aus der Formel z. B. für die Hebungshöhe im Moment der Abreißung[3]) hervorgeht. Darum führt die Theorie Lenards eigentlich zu folgender Formel des dünnen Ringes mit unendlichem Radius und kreisförmigem Querschnitt:

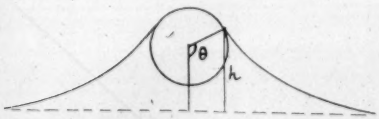
$$P = 2\pi r s a^2 \left[1 + 2\frac{\varrho}{a}\right]. \tag{9}$$

6. Der Fall eines geraden horizontalen Stäbchens mit kreisförmigem Querschnitt von sehr kleinem Radius, wobei das Stäbchen in einen rechteckigen Rahmen eingespannt ist. Das ganze System trägt den Namen des „geradlinigen Bügels". Die Lösung von Lenard sieht folgendermaßen aus[4]):

$$\left.\begin{aligned} P = P' + 2la + 2l\varrho as\left(1 + \frac{l\varrho + R^2\pi}{2l(a + 2\varrho)}\right) - \frac{1}{2}\varrho^2\pi sl + \\ + 4Ra\left(1 - \sqrt{1 - \frac{\varrho^2}{R^2}} - \arcsin\frac{\varrho}{R}\right) + 2Ras\left[\varrho\left(2 - \sqrt{1 - \frac{\varrho^2}{R^2}}\right) - R\arcsin\frac{\varrho}{R}\right], \end{aligned}\right| \tag{10}$$

wo P' die Kraft ist, welche man an den Bügel anlegen muß, um ihn in der Lage zu halten, in welcher er im Moment des Abreißens sich befand, aber bei Abwesenheit der Flüssigkeitshaut zwischen dem Stäbchen und der horizontalen Flüssigkeitsoberfläche; l-Länge des Stäbchens, R-Radius des Querschnitts des Rahmendrahtes.

§ 2. Aus der angeführten Übersicht erhellt die ungenügende Genauigkeit der Lösung des Problems des Ringes mit kreisförmigem Querschnitt. Der Verfasser legt weiter eine strengere und genauere Lösung dieses Falles (und dabei allgemeinere, da von Anfang an keine Einschränkung bezüglich des Radius des Ringquerschnittes gemacht wird) vor.



Die Figur stellt den Normalschnitt des Volumens der durch den Ring gehobenen Flüssigkeit und des Ringes selbst vor. Das Volumen der durch den Ring gehobenen Flüssigkeit wird durch die Relation

$$v = \pi \int_0^h (x_1^2 - x_2^2)\,dy = 2\pi r\varrho^2(\Theta - \sin\Theta\cos\Theta),$$

ausgedrückt, wo die Werte h und Θ aus der Figur verständlich sind, wobei wir den Winkel θ aus begreiflichen Gründen der Kürze wegen den Senkungswinkel (oder Tauchwinkel) des Ringes nennen; x_1 und x_2 sind die Abszissen der äußeren bzw. der inneren Meridiankurve der Oberfläche der durch den Ring gehobenen Flüssigkeit.

Wir schränken die Dimensionen des Ringes durch folgende Bedingungen ein: Die Radien des Ringes sind so groß, daß man das Integral der Gleichung der Querschnittskurve in folgender Form[5]) nehmen kann:

$$\left.\begin{aligned} x = \frac{a}{\sqrt{2}}\lg\left(\frac{a\sqrt{2} + \sqrt{2a^2 - y^2}}{y}\right) - \\ - \sqrt{2a^2 - y^2} + c. \end{aligned}\right| \tag{11}$$

Dann haben wir

$$x_1 = r + \varrho\sin\Theta + f(y), \quad x_2 = r - \varrho\sin\Theta - f(y),$$

wo r der „mittlere" Radius des Ringes ist, d. h. der Abstand vom Zentrum des Querschnittes bis zum Ringzentrum, $f(y)$ wird aus (11) durch

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. **74**, 395, 1924.
2) Vgl. Lohnstein, l. c., S. 817.
3) Lenard, l. c., S. 392.
4) Lenard, l. c., S. 393, 394.
5) Tichanowsky, l. c.; auch Winkelmann, Handbuch der Physik, Bd. I.

die Bedingung gefunden, daß wir bei $y = h$ $x_1 = r + \varrho \sin \Theta$ haben.

Nach der Integration bekommen wir auf diese Weise

$$v = \tfrac{1}{2}\pi r h \sqrt{2a^2 - h^2} + 4\pi r \varrho h \sin \Theta - \\ - 2\pi r \varrho^2 (\Theta - \sin \Theta \cos \Theta). \qquad (12)$$

Um v als Funktion nur eines einzigen Arguments zu haben, machen wir die Annahme, daß der Randwinkel = 0 ist, was, wie aus der Figur ersichtlich,

$$\operatorname{tg} \Theta = y'_{y=h}$$

gibt; indem wir y aus der bekannten Gleichung

$$\frac{y''}{(1 + y'^2)^{3/2}} = \frac{2}{a^2}$$

ableiten, bekommen wir

$$\operatorname{tg} \Theta = -\frac{h \sqrt{2a^2 - h^2}}{a^2 - h^2}.$$

Diese Formel erlaubt uns, aus (12) Θ und die Funktionen des Θ auszuschalten; danach haben wir für das Gewicht der durch den Ring gehobenen Flüssigkeit

$$p = 2\pi r s \left[h \sqrt{2a^2 - h^2} + 2\varrho \frac{h^2 \sqrt{2a^2 - h^2}}{a^2} \right. \\ - \varrho^2 \arcsin \frac{h \sqrt{2a^2 - h^2}}{a^2} - \\ \left. - \varrho^2 \frac{h (a^2 - h^2) \sqrt{2a^2 - h^2}}{a^4} \right] \qquad (13)$$

Die Bedingung

$$\frac{dp}{dh} = 0$$

gibt

$$a^4 (a^2 - H^2) + a^2 \varrho H (4a^2 - 3H^2) - \\ - 2\varrho^2 (a^2 - H^2) = 0. \qquad (14)$$

Infolge der Kompliziertheit der weiteren Problemlösung im allgemeinen Falle, werden wir auf den speziellen Fall uns beschränken, wo der Ring so dünn ist, daß man alle Potenzen von $\frac{\varrho}{a}$ von mehr als 3. Grade vernachlässigen kann. Indem wir unter dieser Einschränkung die Gleichung (14) lösen, bekommen wir mittels aufeinanderfolgender Annäherungen

$$H = a \left[1 + 0{,}5 \frac{\varrho}{a} - 1{,}375 \left(\frac{\varrho}{a}\right)^2 - 9 \left(\frac{\varrho}{a}\right)^3 \right],$$

was bei dem Einsetzen in (13) für die Abreißungskraft

$$P = 2\pi r s a^2 \left[1 + 2 \frac{\varrho}{a} - 0{,}5 (\pi - 1) \left(\frac{\varrho}{a}\right)^2 + \right. \\ \left. + 0{,}75 \left(\frac{\varrho}{a}\right)^3 \right] \qquad (15)$$

gibt.

Die erhaltene Formel stellt die Lösung des Abreißungsproblems für den Fall eines dünnen Ringes mit unendlich großem Radius und mit kreisförmigem Querschnitt dar, wenn der Ring durch die Flüssigkeit vollkommen benetzt wird (Randwinkel = 0).

Es sei dazu bemerkt, daß die Gleichung (14) auch für einen anderen speziellen Fall gelöst werden kann, wenn $\frac{a}{\varrho}$ viel kleiner als 1 ist. Dann kann man die Lösung des Abreißproblems für den Fall eines dicken Ringes bekommen. Außerdem kann die Formel (13) auch für die Ableitung einer genaueren Formel als die Formel (10), im Falle des Bügels, benutzt werden.

Endlich läßt sich jedoch die wirkliche Ausführung der Methode des Ringabreißens prinzipiell nicht in den Rahmen der Formel (15) und auch (7) und (8) fassen, und zwar aus dem Grunde, weil die Theorien einen Ring von unendlichem Radius voraussetzen, was in Wirklichkeit niemals der Fall sein kann. Infolgedessen erwiesen sich die oben angeführten Formeln als nicht ganz annehmbar und müssen in passender Weise abgeändert werden. Der Verfasser hat die Absicht, in nächster Zeit die Formel der Abreißungsmethode für den Fall eines Ringes mit endlichem Radius abzuleiten.

Simferopol, Physik. Institut der Universität, Juni 1925.

(Eingegangen 6. Juli 1925.)

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Optische Untersuchungen an wässerigen Elektrolytlösungen.

Von Adolf Heydweiller.

Inhalt.

Einleitung. Abschnitt 1–6. Allgemeines.
I. Teil. Erfahrungsgrundlagen.
7. Dichtemessungen.
8. Lichtbrechung.
9. Sichtbare Farbenzerstreuung.
10. Ultraviolette Farbenzerstreuung.
11. Magneto-optisches Drehungsvermögen.
II. Teil. Ergebnisse und Folgerungen.
A. Die Refraktion.
12. Molrefraktion für *Na*-Licht; Abhängigkeit von der Konzentration.
13. Abhängigkeit der Molrefraktion von der Temperatur.
14. Abhängigkeit der Molrefraktion von der Wellenlänge.
15. Die Eigenfrequenzen der Elektronen.
16. Ultraviolette und sichtbare Dispersion.
17. Refraktionswerte für lange optische Wellen.
18. Die Verteilung der Molrefraktion auf die Ionen.
19. Optische Refraktion der festen und gelösten Salze. Scheinbare und wahre Ionenrefraktion.
20. Einfluß ultraroter Eigenschwingungen auf die optische Nullrefraktion.
B. Die magneto-optische Drehung. Abschnitt 21.
C. Chemisch-optische Beziehungen.
22. Die Hofmeistersche Reihe.
23. Zusammensetzung des Anions und Bindung der Valenzelektronen.
24. Die Cuthbertsonsche Regel.
25. Elektroneneigenschwingungen und Umsetzungsenergie.
26. Eigenschwingungen und Konzentration von Komplexionen.
27. Zusammenfassung.
Literatur.

Einleitung.

1. Auf mehrfache Aufforderung gebe ich im folgenden eine zusammenfassende und abschließende Darstellung von Arbeiten, die unter meiner Leitung und Mitwirkung im neuen physikalischen Institute zu Rostock ausgeführt wurden in den vier Jahren von seiner Fertigstellung 1910 bis zum Kriegsausbruch 1914. Für die Weiterführung fehlte es an Zeit, Mitteln und Hilfskräften und endlich versagte auch die eigene Leistung. Sie betreffen die Eigenschaften, vornehmlich die optischen, von wässerigen Elektrolytlösungen und hatten zum Ziel die Erlangung quantitativer Werte, die auch für die chemischen Eigenschaften der Ionen und die Stärke ihrer Verbindungen bestimmend sind. Die Ergebnisse sind zum Teil in Einzelveröffentlichungen niedergelegt, die am Schluß dieser Mitteilung zusammengestellt sind. Auf dieses Verzeichnis beziehen sich die Zahlen hinter den Namen der Mitarbeiter, die in den einzelnen Abschnitten genannt sind.

2. Lösungen und insbesondere wässerige Elektrolytlösungen sind sehr mannigfaltige Gebilde, nicht einfache Mischungen der Teile des Gelösten und des Lösenden. Vielmehr gehen bei der Lösung zahlreiche Veränderungen derselben vor: das Gelöste spaltet sich zum Teil in Ionen, diese sowie die unzersetzten Molekeln gehen unter sich und mit den Wassermolekeln Verbindungen ein unter Bildung von Polymolekeln, Hydraten, Komplexionen in größerem oder geringerem Betrage; auch die bei tieferen Temperaturen im Wasser zweifellos vorhandenen Komplexmolekeln können verändert werden. Man hat es also mit einer ganzen Reihe verschiedener Gebilde und verschiedenen Eigenschaften zu tun und Scheidungen sind notwendig, die nicht ohne hypothetische und unsichere Annahmen möglich sind. Nicht immer sind die Änderungen von beträchtlichem Einfluß auf die Eigenschaften der Lösung; bei schwacher Bindung können sie sehr gering sein. Am auffallendsten ist der Unterschied zwischen den neutralen Molekeln und den Ionen des Gelösten und hier ist die Scheidung vor allem notwendig.

Eine Möglichkeit hierzu ergeben die von van't Hoff und Arrhenius eingeführten Vorstellungen über elektrolytische Dissoziation, wonach die elektrische Leitfähigkeit einen Maßstab für den Betrag derselben abgibt und die Möglichkeit, das Verhältnis der ionisierten zu den unzersetzten Molekeln in der Lösung bei jeder Konzentration zu bestimmen. Bezeichnet Λ die Äquivalentleitfähigkeit der Lösung, die mit zunehmender Verdünnung bis zu einem Grenzwert Λ_0 wächst, so sollte das Verhältnis $i = \Lambda/\Lambda_0$ den sog. Dissoziationsgrad darstellen, d. h. den Bruchteil der ionisierten und $1 - i$ den der nicht zerfallenen Molekeln. Vollständig sollte die Ionisation bei sehr großer Verdünnung sein, für die $\Lambda = \Lambda_0$ also $i = 1$ wird.

Zur Bestimmung der Ioneneigenschaften, auf die es uns ankam, boten sich zwei Wege. Man konnte so verdünnte Lösungen untersuchen, daß die Zahl und damit der Einfluß der Molekeln gegen die der Ionen hinreichend klein war; das erforderte aber eine sehr weitgetriebene Genauigkeit; denn die Unterschiede in den Eigenschaften von Lösung und Lösungsmittel, auf die es ankommt, sind nicht groß; die Dichte einer Normallösung weicht von der des Wassers nur

um Prozente ab, einer $^1/_{100}$ Normallösung also nur um Zehntausendstel; man müßte also die Genauigkeit für diese schon auf ein Millionstel und darüber treiben, um eine mäßige Genauigkeit für die gesuchten Größen zu erzielen; für die Lichtbrechung sind die Unterschiede noch kleiner — etwa $^1/_{10}$ der vorstehenden. Nun sind zwar, wie Arbeiten von F. Kohlrausch (31) und W. Hallwachs (29) über Dichte und Lichtbrechung von äußerst verdünnten Lösungen gezeigt haben, die erforderlichen Genauigkeiten in diesen Fällen wohl erreichbar — bei den meisten anderen Eigenschaften aber nicht —, auch sind die Messungen schwierig und sehr zeitraubend, was für die Erzielung eines umfangreicheren Materials hinderlich ist. Dazu kommt, daß bei großen Verdünnungen die Verunreinigungen des Wassers eine bedeutende Fehlerquelle bilden, die um so schwerer auszuschließen ist, als die Verunreinigungen der Luft in den Städten, die auch vom Wasser aufgenommen werden, fortwährend zunehmen.

Der andere Weg besteht darin, daß man versucht, aus den Eigenschaften konzentrierter Lösungen durch Extrapolation auf die der verdünnten bzw. auf die Grenzwerte bei äußerster Verdünnung zu schließen. Das gelingt nun in der Tat mit Hilfe einer einfachen Beziehung zwischen den relativen molaren oder äquivalenten Änderungen vieler Eigenschaften des Lösungsmittels durch die Auflösung von Elektrolyten zu der äquivalenten oder molaren Leitfähigkeit Λ bzw. deren Verhältnis zu der Grenzleitfähigkeit Λ_0, das nach Arrhenius den Ionisationsgrad i angibt. Diese Beziehung, auf die für Dichte und spez. Wärme zuerst Magie (32) aufmerksam gemacht hat (s. Heydweiller (7)), ist nämlich eine einfach lineare

$$(1.)\quad \Lambda = B + (A - B)\frac{\Lambda}{\Lambda_0} = B + (A - B)\,i,$$

wenn

$$(2.)\quad \Lambda = 100\,\frac{f - f_0}{m f_0}$$

die erwähnte äquivalente (molare) Eigenschaftsänderung in Prozenten, f_0 und f irgendeine Eigenschaftskonstante für Wasser bzw. die Lösung von der molaren Konzentration $m(Mol/L)$ bei gleicher Temperatur sind, und A und B zwei Konstanten, deren Bedeutung sich unmittelbar aus der anderen Form der Beziehung (1) ergibt:

$$\Lambda = A\,i + B(1 - i),$$

woraus folgt

$$A = \Lambda \text{ für } i = 1,$$

d. h. für große Verdünnung,

$$B = \Lambda \text{ für } i = 0,$$

und sich als unmittelbare Folgerung der Arrheniusschen Hypothese und der Annahme ergibt, daß die Wirkungen der gelösten Molekeln und die der Ionen sich additiv zusammensetzen. Denn $1 - i$ ist die Konzentration der ersteren, i die der letzteren für eine Normallösung, und es ist mithin B die Eigenschaftsänderung, die eine normale Konzentration an unzersetzten Molekeln allein, A diejenige, die eine solche an Ionen hervorrufen würde. Damit wäre die Scheidung der Eigenschaften beider gewonnen.

Die Beziehung ist in weitem Umfange erprobt worden und es läßt sich über ihre Gültigkeit und deren Grenzen folgendes aussagen.

Sie gilt:

1. für die meisten starken Elektrolyte mit mindestens einem einwertigen Ion;

2. bis zu den größten Verdünnungen mit weitgehendster Genauigkeit;

3. für sehr verschiedenartige Eigenschaften; außer für Dichte und Lichtbrechung konnte dies bisher noch für spez. Wärme, Wärmeausdehnung und Wasserstoffabsorption festgestellt werden.

Sie gilt nicht:

1. für schwache Elektrolyte;

2. für Elektrolyte mit nur mehrwertigen Ionen;

3. für Elektrolyte, die Komplexionen bilden, wie die Salze von *Cd* und *In*;

4. bei Konzentrationen, die der Sättigung nahekommen;

5. für Eigenschaften, bei denen Wechselwirkungen der gelösten Teile in Betracht kommen (Oberflächenspannung, Zähigkeit).

Die Bedeutung der Konstanten A als Ionenkonstante wird dadurch belegt, daß für sie die allgemeine Additivität der Ioneneigenschaften gilt; es läßt sich also jede dieser Konstanten A zerlegen in zwei Ionenmoduln, die unabhängig sind von der Zusammensetzung, also für jedes Kation (bzw. Anion) einen vom Anion (Kation) unabhängigen Wert haben. Leider läßt sich diese Zerlegung in Ionenmoduln nicht eindeutig durchführen, weil nur ihre Summen, nicht aber ihre Verhältnisse bestimmbar sind; bei jeder Zerlegung bleibt eine additive Konstante von entgegengesetztem Vorzeichen für die beiden Ionenarten unbestimmt.

Für die Konstanten B, die sich auf die unzersetzten Salzmolekeln in Lösung beziehen, gilt, wie zu erwarten, die Additivitätsregel nicht.

3. Der Hypothese von Arrhenius, nach der das Verhältnis $i = \Lambda/\Lambda_0$ als elektrolytischer Dissoziationsgrad zu deuten ist, steht ein gewichtiges Bedenken entgegen. Für die starken Elektrolyte folgen diese Werte nicht dem so

Tabelle I.

	Werte von $A - B$ für						
	Dichte	Lichtbrechung			Wasserstoffabsorption		
	1	2	3	4	5	6	7
	$A_s - B_s$	$\frac{A_n - B_n}{A_s - B_s}$	$A_n - B_n$	$0{,}272 \times (A_s - B_s)$	$\frac{A_h - B_h}{A_s - B_s}$	$A_h - B_h$	$25{,}2 \times (A_h - B_h)$
$LiCl$	0,54	0,285	0,154	0,150	29,3	15,8	13,6
Al_2Cl	0,70	0,300	0,210	0,190	21,9	15,3	17,4
$NaNO_3$	0,94	0,289	0,272	0,255	25,5	24,0	23,2
$NaCl$	1,62	0,275	0,281	0,276	27,3	27,8	25,7
$CaCl$	1,07	0,278	0,297	0,290	24,9	26,6	26,7
KNO_3	1,41	0,244	0,344	0,373	25,1	35,4	35,6
Na_2CO_3 . . .	1,61	0,265	0,429	0,433	26,7	43,2	40,6
Na_2SO_4 . . .	1,91	0,259	0,495	0,518	20,0	38,2	48,1
KCl	2,20	0,253	0,556	0,596	25,7	56,6	55,4

wohlbegründeten Massenwirkungsgesetze von Guldberg und Waage, und die zahlreichen Versuche zur Lösung dieses Widerspruchs haben nicht befriedigt.

Nun hat vor einiger Zeit Bjerrum eine neue Theorie aufgestellt, die die Arrheniussche ersetzen soll, und die in der Tat in der Deutung von Zusammenhängen noch Besseres leistet als diese und dabei nicht dem vorerwähnten Bedenken unterliegt. Nach dieser Theorie aber sollen die Lösungen der starken Elektrolyte bis zu ziemlich hohen Konzentrationen vollständig ionisiert sein, und ich sehe nicht, wie diese Folgerung mit den Befunden des vorigen Abschnitts vereinbar ist, noch wie die letzteren sich aus der Bjerrumschen Theorie ableiten lassen, während sie doch aus der von Arrhenius unmittelbar folgen, und es erscheint mir daher auch die Bjerrumsche Lösung des Problems noch nicht vollkommen.

Die im vorigen dargelegte Methode zur Ableitung der Eigenschaften der Salzlösungen bei großer Verdünnung aus Beobachtungen an konzentrierteren Lösungen kann übrigens als eine rein empirische betrachtet werden und ist von den theoretischen Deutungen unabhängig; daß die sich so ergebenden Eigenschaftskonstanten sich auf die Ionen beziehen, wird durch ihre Additivität belegt.

4. Weit schwieriger als die Scheidung der Eigenschaften zwischen Molekeln und Ionen des gelösten Salzes ist die zwischen Lösendem und Gelöstem. Nach unserer Kenntnis über die Hydratation (bzw. allgemeiner: Solvatation) gelöster Körper unterliegt es ja keinem Zweifel, daß bei der Lösung beide Komponenten Veränderungen unterworfen sind, und das Lösende zum Teil durch das Gelöste gebunden wird. Auch lehrt die Vergleichung der Eigenschaften von wasserfreien und wasserhaltigen festen Salzen, daß das Kristallwasser seine Eigenschaften bei der Bindung gegenüber dem freien Wasser wesentlich ändert, und man muß Gleiches von dem an gelöste Salze gebundenen Wasser erwarten.

Wenn wir trotzdem meist so gerechnet haben, als ob das Wasser in der Lösung ungeändert die Eigenschaften des reinen Wassers besäße, so war das ein Notbehelf und geschah mit dem Bewußtsein, einen Fehler zu begehen, der im Auge behalten werden müsse.

5. Auf einen beachtenswerten Zusammenhang zwischen verschiedenen Eigenschaften sei noch hingewiesen. Der Einfluß der Ionisation auf die Lösungseigenschaften ist dargestellt durch die Größen $A - B$. Diese nun stehen für manche Eigenschaften in Beziehung zueinander, indem sich die gelösten Salze geordnet nach steigenden Werten von $A - B$ in eine Reihenfolge einfügen, die für die verschiedenen Eigenschaften — innerhalb der Bestimmungsfehler — die gleiche ist, und man kann mit leidlicher Genauigkeit aus den $A - B$-Werten für eine Eigenschaft die für eine andere durch Multiplikation mit einem gemeinsamen Faktor ableiten.

Das ist zunächst für drei Eigenschaften: Lichtbrechung (Index n), Dichte (Index s), Wasserstoffabsorption (Index h) festgestellt; wie weit es für andere Eigenschaften gilt, läßt sich zur Zeit wegen ungenügender Genauigkeit der Bestimmungen noch nicht sagen.

Tabelle I gibt als Beleg einen Auszug aus einem größeren Beobachtungsmaterial, für solche Salze, bei denen alle drei erwähnten Eigenschaften bestimmt sind. Die H-Absorption ist Beobachtungen von Steiner (36) entnommen.

Die Unterschiede zwischen den Zahlenreihen 3 und 4 bzw. 6 und 7 sind ja z. T. beträchtlich, beträchtlich ist aber auch die Unsicherheit der Extrapolation, besonders in den Fällen (K-, Rb-, Cs-Halogensalze), in denen $A - B$

groß ist, die Δ-i Gerade also steil ansteigt. Auch ist zu berücksichtigen, daß Steiner die elektrische Leitfähigkeit seiner Lösungen nicht bestimmt hat, deren Werte also aus Beobachtungen an anderen Lösungen entnommen werden mußten.

Die erwähnten Salze mit besonders steilem Anstieg der Δ-i Geraden zeigen noch in anderer Hinsicht eine Abweichung von dem normalen Verhalten der großen Mehrzahl der anderen Salze; bei ihnen ist nämlich die Neigung der Δ-i Geraden in hohem Maße von der Temperatur abhängig, so daß sie bei höheren Temperaturen abnimmt und sich dem normalen Werte nähert.

Das zeigt an einem Beispiel KBr Tabelle II und noch besser Fig. 1 nach Beobachtungen von Gropp (5).

Tabelle II.

KBr

t	A_s	B_s	$A_s - B_s$
0°	9,35	4,91	4,44
18°	8,86	6,58	2,28
48°	8,76	6,96	1,80
78°	8,87	7,15	1,72
100°	9,07	7,33	1,74

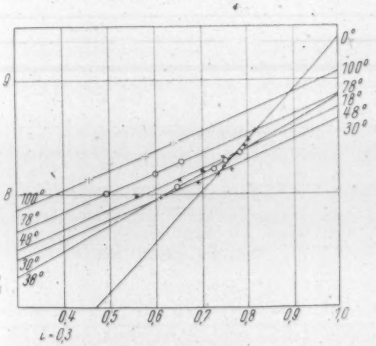


Fig. 1.

6. Die Lösungen wurden aus besten käuflichen Präparaten (größtenteils von Kahlbaum, einige von Merck) und mit gutem Kahlbaumschen destillierten Wasser hergestellt; wo es nötig schien, wurden die Salze umkristallisiert. Von $LiIO_3$ wurde die löslichere Modifikation, von den $Cr^{\cdots}$-Salzen die violette untersucht. Das RbF von Kahlbaum gab eine stark saure Lösung und bedurfte zur Neutralisation der äquivalenten Menge $RbOH$, es lag also ein saures Salz $RbHF_2$ vor. Die Lösungen von $BeCl_2$ änderten sich beträchtlich mit der Zeit, wohl infolge von Hydrolyse; die Ergebnisse sind also unsicher. Dasselbe gilt in viel stärkerem Maße von den Lösungen von $SnCl_4$ und den ebenfalls untersuchten Sulfiden und Hydrosulfiden, die daher nur bedingt benutzt wurden und in Tabelle IV nicht mit aufgeführt sind, weil die Extrapolation auf große Verdünnung unmöglich war.

Die Konzentrationsbestimmung erfolgte für die konzentrierteste Ausgangslösung in der Mehrzahl der Fälle durch Wägung der Komponenten, unter Berücksichtigung etwaigen Kristallwassers und Beseitigung hygroskopischer Feuchtigkeit. Die molare Konzentration wurde mit Hilfe des bei jeder Lösung genau bestimmten spez. Gewichts berechnet. Auch bei der Herstellung der Verdünnungen wurde die übliche Volummessung mit Pipetten und Meßkolben durch die Bestimmung von Masse und Dichte ersetzt, was keinen größeren Aufwand an Zeit und Arbeit erforderte, da die Dichtebestimmungen ohnehin im Plan der Arbeit lagen, und eine größere Genauigkeit gewährleistete; die letztere ist daher für die relativen Konzentrationen eine sehr weitgehende.

Wo die Konzentrationsbestimmung bei der Herstellung nicht anging, wurde sie durch Analyse ersetzt; oder es wurden gute spez. Gewichtsbestimmungen zuverlässig analysierter Lösungen, wo solche vorlagen, benutzt. Solche dienten häufig auch zur Nachprüfung der bei der Herstellung ermittelten Konzentration.

Die Genauigkeit der absoluten Konzentrationsbestimmungen ist je nach der Schwierigkeit verschieden; sie lassen sich aber auf Grund der Dichtebestimmung leicht nachprüfen und etwaige Fehler in den Ergebnissen danach verbessern.

I. Teil. Erfahrungsgrundlagen.

7. Dichtemessungen (Clausen (3), (4), Heydweiller (7)-(8) (12), Wigger (22)). Die Refraktionsbestimmung erfordert die Kenntnis der Dichte und es ist wesentlich, daß sie an demselben Material bestimmt wird, das zu den optischen Messungen dient, was nicht immer genügend beachtet worden ist.

Bei den älteren Messungen (Wigger) diente dazu eine Mohrsche Wage; bei allen späteren feine Analysenwagen von Bunge und Sartorius, deren eine Wageschale durch ein Gegengewicht mit angehängtem Reimannschen Senkkörper ersetzt war. Der letztere hing an einem Platindraht, der so fein genommen wurde, wie es die notwendige Festigkeit erlaubte.

Im Wagekasten stand ein Wasserbad mit zwei Reagenzgläsern — bei den letzten Bestim-

mungen durch kleine Dewar-Gefäße ersetzt — in die andere, Wasser und Lösung enthaltende eingesetzt wurden. Nach dem Einsetzen der letzteren schon annähernd richtig temperierten in das Bad wurde der Ausgleich der Temperatur, die meist nur wenig von der Zimmertemperatur abwich, abgewartet, und dann der Auftrieb des Senkkörpers in der Reihenfolge: Lösung—Wasser—Lösung bestimmt; nur wenn der erste und dritte genügend übereinstimmten wurde die Messung abgebrochen. Bei geringem Zeitaufwand ließ sich so eine weitgehende Genauigkeit erreichen, die bei den verdünnteren Lösungen bis auf die Hunderttausendstel, also auf die 5. Dezimale ging; bei den konzentrierteren genügte eine etwas geringere Genauigkeit.

Bei den älteren Untersuchungen gingen die Konzentrationsgrenzen von 0,05 bis 4fach äquivalentnormal und höher. Später beschränkten wir uns meist auf die Konzentrationen 0,5, 1, 2, 4 fach äquivalentnormal.

Die normale Versuchstemperatur war immer 18°. Nachdem das ausgedehnte und zuverlässige Beobachtungsmaterial der klassischen Arbeiten Friedrich Kohlrauschs und seiner Mitarbeiter bei 18° einerseits, und das der Ostwald-Schule bei 25° andererseits vorliegt, halten wir die Einführung einer dritten Normaltemperatur 20°, wie sie neuerdings vorgeschlagen wurde, für durchaus unzweckmäßig und die dafür vorgebrachten Gründe gegenüber den dagegen sprechenden für ganz unzulänglich. Für ebensowenig glücklich halten wir die Vorschrift, die Dichten auf Wasser von 4° zu beziehen, soweit sie sich auf wässerige Lösungen beziehen. Niemand bestimmt sie, und niemand benutzt sie. Denn bei dem obigen, wie bei allen anderen genaueren Verfahren erhält man nicht $s_{t/4°}$, sondern $s_{t/t°}$, und man muß auf die ersteren umrechnen, um sie zu erhalten. Will aber jemand die Zahlen benutzen, etwa um die Konzentration einer Lösung schnell zu ermitteln, so muß er, da er ebenfalls $s_{t/t}$ bestimmt abermals zurückrechnen.

Sodann ist in der Bestimmung von $s_{t/t}$ eine weit größere Genauigkeit zu erreichen, als in der von $s_{t/4}$ schon deswegen, weil die ersteren eine bedeutend geringere und regelmäßigere Temperaturänderung aufweisen als letztere. Die Interpolation beim Übergang auf andere Temperaturen und Konzentrationen ist bei ersteren viel leichter und sicherer anzuführen, als bei letzteren, bei denen die einfachen Beziehungen, die für erstere bestehen, durch die Dichteanomalie des Wassers überdeckt und verschleiert werden.

Bei unseren Zusammenstellungen sind daher nur die $s_{t/t}$ angegeben.

Die Versuchsergebnisse über Dichte und Leitfähigkeitsbestimmungen hier wiederzugeben erübrigt sich, da schon verschiedene Zusammenstellungen an leicht zugänglicher Stelle gegeben sind. (Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie 116, 42, 1921. Landolt-Börnstein-Tabellen, 5. Aufl. (unter el. Leitfähigkeit), Kohlrausch u. Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte. 2. Aufl. 1916.)

Die Werte der Dichtekonstanten A_s und B_s sind in den Tabellen IV 1—6 S. 531—533 angeführt.

8. Lichtbrechung (Rubien (21), Grüfki (6), Howitz (16), Bieker (2), Kümmel (17), Limann (18), Heydweiller (9, 10, 11)). Zur Bestimmung der Lichtbrechung dienten bekannte Apparate: das Refraktometer von Pulfrich und das Zeißsche Eintauchrefraktometer. Mit dem letztern arbeitet man schneller und genauer, als mit dem ersteren, aber sein Meßbereich ist kleiner und seine Angaben beziehen sich nur auf die D-Linie; mit dem ersteren ist auch die Dispersion im sichtbaren Spektrum meßbar. Von den Ergebnissen ist oben schon vorweg genommen die Gültigkeit der linearen A_n-i Beziehung (1) S. 527 innerhalb derselben Grenzen, die auch für die Dichte gelten, und der Parallelismus zwischen beiden Eigenschaften S. 528, die in sehr weitem Umfange geprüft und bestätigt gefunden wurden. Als Mittel aus allen Bestimmungen ergab sich

$$\frac{A_n - B_n}{A_s - B_s} = 0.262 \quad (n \text{ für } Na\text{-Licht}).$$

Für andere Wellenlängen ändert sich $A_n - B_n$ z. T. beträchtlich, s. Tab. III als Beispiel.

Tabelle III.

Li Br	
λ $\mu\mu$	$10^3(A_n - B_n)$
509	146
442	148
347	150
308	162
288	172
275	181
252	194

Tab. IV 1—6 bringt eine Zusammenstellung der sämtlichen Versuchsergebnisse für die D-Linie und die Temperatur 18°, und zwar die Werte von $10^5(n - n_0)$ (n = Brechungsexponent der Lösung, n_0 = dem des gleichtemperierten Wassers) bei verschiedenen Äquivalentkonzentrationen m; meist für $m = 0{,}5$; 1; 2, 4; zum Teil aber auch für kleinere ($m = 0{,}2$ oder 0,5) und größere Konzentrationen ($m = 5$, 6). In manchen Fällen, besonders bei geringer Löslichkeit

auch noch andere. Hinzugefügt sind die Werte der Konstanten der Beziehung (1): A_n und B_n für die Lichtbrechung, A_ε und B_ε für die Dichte.

Tabelle IV 1.

Werte von $10^5(n - n_0)$ für Na-Licht b. 18°.

Aq. Konz. m =	0,2	0,5	1	2	4	5	$10^3 A_n$	$10^2 B_n$	$10^3 A_\varepsilon$	$10^2 B_\varepsilon$
Sulfate										
Li	199	480	925	1756	3222	3885	855	594	5206	4176
Na	225	527	1005	1878	—	—	1027	519	7205	5308
Rb	248	593	1145	2153	3966[2]	—	1182	405	12156	9070
(m =	005	0,1	0,15	0,2)						
Tl	122	240	355	471	— 1	—	1985	1489	23900	21860
Chromate										
Li	400	975	1920	3757	7269	—	1601	1298	5950	4820
Na	415	1020	2007	3912	—	—	1715	1265	7720	6140
K	405	1010	1983	3858	7339	—	1770	1082	8560	5940
Mg	—	1099	2151	4203	8101	9973	—	—	—	—
Bichromate										
Li	771[1]	1281	2540	3794[4]	—	—	—	—	—	—
(m =	0,15	0,3	0,6)							
K	396	785	1564	—	—	—	—	—	—	—
Na_2CO_3	238	586	1119	2100	3327[2]	—	1046	617	6038	4432
Na_2SiO_3	291	698	1344	2551	4722	—	1188	824	7060	5800
$K_3Fe(CN)_6$	—	889	1749	3408		—	—	—	—	—
$K_4Fe(CN)_6$	—	931	1821	3553		—	—	—	—	—
Fluoride										
NH_4	114	270	500	898	1545	—	517	145	2221	1018
K	114	273	523	966	1654	2197[3]	516	120	5277	3941
Rb	195[1]	320	603	1123	1930	—	585	150	9458	7738
Ag	275	655	1252	2312	3372[2]	—	1139	661	13092	11028
Tl	372	915	1803	—	—	—	1465	1182	21515	20065

[1] $m = 0{,}3$. [2] $m = 3$. [3] $m = 6$. [4] $m = 1{,}5$.

Tabelle IV 2.

Aq. Konz. m =	0,2	0,5	1	2	4	5	$10^3 A_n$	$10^2 B_n$	$10^3 A_\varepsilon$	$10^3 B_\varepsilon$
Chloride										
H	—	426	840	1651	3156	—	659	530	1893	1495
Li	—	447	880	1723	3317	—	715	562	2595	2055
NH_4	—	523	1025	1994	3858	4758	850	481	1996	506
Na	—	507	991	1914	3632	—	833	556	4380	3360
K	198	498	972	1888	2726[2]	—	865	309	5127	2997
Rb	223	544	1071	2058	3916	—	948	310	9353	6853
Cs	—	659	1296	2526	4860	—	1132	550	13520	10800
$Cu^{\cdot\cdot}$	299	735	1446	2824	5400	—	1203	958	6633	5503
Be	—	401	912	1795	3535	—	725	630	2721	2420
Mg	—	595	1163	2277	4362	—	976	749	4291	3341
Sr	287	709	1386	2704	5228	6425	1163	865	7365	6265
Ba	309	763	1506	2932	4340[2]	—	1251	946	9613	8393
Cd	—	677	1335	2612	5131	—	—	—	—	—
$Mn^{\cdot\cdot}$	—	656	1301	2544	4923	7176[2]	1063	874	5456	4765
$Ni^{\cdot\cdot}$	—	765	1501	2918	5640	—	1240	976	6459	5499
$Co^{\cdot\cdot}$	—	733	1437	2805	5403	—	1180	944	6110	5230
$Fe^{\cdot\cdot}$	—	716	1420	2770	5361	—	1159	949	5847	5090
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	—	733	1447	2816	5483	—	1207	992	4943	4089
$Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ [1]	306	750	1468	2871	—	—	1269	988	5013	4173
$Al^{\cdot\cdot\cdot}$	—	631	1246	2414	4659	—	1025	823	4181	3476
$Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	—	582	1091	2027	3835	—	1021	539	5415	4425
$Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	—	773	1527	2997	5803	—	1228	1020	8972	8220
m =	0,15	0,3	0,45)							
$H_3^{\cdot\cdot\cdot}$	173,5	346	521	—	—	—	—	—	—	—

[1] violett. [2] $m = 3$. [3] $m = 6$.

Tabelle IV 3.

Aq. Konz. $m=$	0,2	0,5	1	2	4	5	$10^3 A_u$	$10^2 B_u$	$10^2 A_s$	$10^3 B_s$
Bromide										
H	252	625	1246	2478	4944	—	943	908	5647	5547
Li	—	643	1275	2504	4896	—	1000	848	6381	5816
NH_4	—	715	1419	2805	5521	6861	1138	802	5725	4460
Na	—	704	1391	2723	5290	—	1113	875	8086	7246
K	—	685	1349	2636	5078	—	1154	591	8821	6598
Rb	297	737	1457	2858	5512	—	1207	687	17038	10888
Cs	—	872	1720	3395	6587	—	1404	943	17168	15090
Mg	—	787	1547	3035	5920	—	1255	1033	7957	7050
Ba	392	965	1918	3760	7344	—	1545	1202	13297	12227
Cd	—	860	1721	3390	6724	—	—	—	—	—
Ln	—	781	1543	3056	6069	—	—	—	—	—
Co	—	953	1872	3707	—	—	1483	1314	8652	8009
Mn	—	861	1708	3360	6576	—	1357	1173	9190	8492
Fe	—	915	1815	3588	6992	8660	1442	1255	9600	8900
Co	—	926	1827	3603	7061	—	1447	1253	9852	9107
Ni	—	958	1892	3731	7277	—	1507	1290	10082	9394
Jodide										
H	407	1019	2060	4170	—	—	1507	1680	9176	9263
Li	413	1034	2061	4103	8179	—	1569	1494	10001	9541
Na	—	1084	2157	4251	8321	—	1682	1442	11710	10630
K	—	1084	2157	4253	8267	—	1740	1150	12415	10409
Rb	447	1120	2112	4295	8587	—	1759	1300	16503	14581

[1]) violett.

Tabelle IV 4.

Aq. Konz. $m=$	0,2	0,5	1	2	4	5	$10^3 A_u$	$10^3 B_u$	$10^3 A_s$	$10^3 B_s$
Hydroxyde										
Li	203,4	501	968	1844	2642[2])	—	806,1	544,1	3035	2000
Na	229,3	556	1069	2016	3602	—	912,6	521,4	4725	3355
K	229,2	555	1077	2037	3648	—	914,0	434,8	5355	3721
Rb	250,5	613	1191	2260	3209[2])	—	998,4	489,8	9088	8037
Perchlorate										
NH_4	251,6[1])	417	829	—	—	—	653,6	559,0	5660	5216
Na	—	395	773	1483	2768	—	674,6	451,1	8117	7021
Chlorate										
H	—	437	871	1723	3300	—	668	616	4024	4704
Li	—	453	895	1740	3328	—	731	564	5594	4960
Na	205	507	988	1903	3592	—	837	575	7345	6500
Cu	207	764	1508	2947	5691	—	1228	1009	9602	8572
Mg	244	604	1191	2322	4443	—	980	780	7289	6349
Ca	—	670	1320	2573	4928	—	1101	841	7920	7012
Sr	289	712	1404	2733	5284	—	1170	909	10389	9259
Ba	—	769	1508	2947	—	—	1258	995	12498	11457
Zn	291	716	1403	2756	5289	—	1173	923	9467	8412
Cd	—	734	1448	2866	5515	—	1173	985	11351	10496
Co	—	753	1414	2811	5424	6673	1185	949	9093	8166
Ni	—	764	1501	2933	5637	—	1237	990	9398	8409
Bromate										
Na	332	810	1589	3091	—	—	1308	1013	11943	10865
Mg	—	908	1791	3517	5180[2])	—	1451	1234	11891	10941
Sr	412	1009	1977	—	—	—	1661	1318	14961	13500
Zn	—	1027	2017	3960	5824[2])	—	1663	1385	14254	13040
Jodate										
H	475	1172	2315	4573	9066	—	1854	1658	15345	14210
Li	496	1232	2440	4778	7048[2])	—	1936	1730	16071	14856

[1]) $m = 0{,}3$. [2]) $m = 3$.

Tabelle IV 5.

Aq. Konz. $m=$	0,2	0,5	1	2	4	5	$10^3 A_u$	$10^3 B_u$	$10^3 A_s$	$10^3 B_s$
Nitrate										
Li	—	424	833	1637	3168	—	669	549	4133	3733
Na	197	479	930	1772	3320	—	799	527	5941	5001
K	193	474	915	1739	—	—	805	404	6598	5418
Rb	217	533	1040	1991	2895[3]	—	889	554	10740	9420
Cs	259	631	1225	—	—	—	1060	680	14900	13400
$Cu^{\cdot\cdot}$	293	728	1427	2808	5429	—	1167	968	8137	7207
Ag	—	881	1735	3429	6672	—	1394	1175	14448	13273
Be	—	450	888	1760	3488	4313	692	635	4113	3913
Mg	227	564	1109	2177	4183	—	915	727	5789	4978
Ca	255	620	1214	2350	4462	5447	1049	769	6539	5481
Sr	272	666	1298	2511	4748	—	1125	842	8902	7838
Zn	276	681	1348	2644	5088	—	1108	898	8063	8167
Cd	280	691	1367	2686	5181	—	1116	933	9930	9228
Pb	—	957	1888	3712	—	—	1574	1331	14920	13630
$Mn^{\cdot\cdot}$	—	641	1270	2488	4837	—	1023	859	7022	6360
$Co^{\cdot\cdot}$	288	708	1384	2707	5243	6473	1130	950	7642	6870
$Ni^{\cdot\cdot}$	447[2]	736	1441	2808	5421	7900[4]	1102	949	7897	7077
$Fe^{\cdot\cdot}$	—	732	1447	2856	5595	—	1150	1020	6419	5919
$Cr^{\cdot\cdot\cdot}$[1]	291	716	1407	—	—	—	1151	957	6489	5884
$Al^{\cdot\cdot\cdot}$	—	610	1200	2360	4465	6650[4]	977	820	5760	5133
$La^{\cdot\cdot\cdot}$	—	807	1572	3051	5787	—	1334	1036	10117	8897
$Sm^{\cdot\cdot\cdot}$	—	742	1455	2803	4094[2]	—	1235	933	8711	7421

[1] violett. [2] $m = 0{,}3$. [3] $m = ?$. [4] $m = 6$.

Tabelle IV 6.

Aq. Konz. $m=$	0,2	0,5	1	2	4	$10^3 A_u$	$10^3 B_u$	$10^3 A_s$	$10^3 B_s$
Sulfocyanate									
Li	—	832	1651	3269	4884[3]	1275	1174	2594	2269
NH_4	357	897	1793	3505	7007	1361	1279	1889	1279
Na	—	884	1753	3407	6747	1377	1186	4378	3594
K	354	878	1729	3439	6683	1394	1024	5040	3687
Formiate									
Li	—	371	729	1413	2696	603	462	2704	2235
Na	—	425	837	1608	2971	715	490	4512	3658
Mg	216	533	1038	—	—	873	728	4434	3940
Ca	—	557	1085	2072	—	996	704	5124	4088
Sr	256	618	1209	1769[2]	—	1054	800	7465	6495
Ba	281	684	1329	2555	—	1168	868	9680	8634
Zn	257	506[1]	—	—	—	—	—	—	—
Acetate									
Li	204	504	999	1969	3840	785	718	2660	2425
NH_4	—	558	1097	2142	4112	906	726	1964	1239
Na	227	556	1088	2097	3970	910	740	4433	3644
K	228	561	1111	2158	4077	917	692	5108	4137
Cu	267	643	888[4]	—	—	1280	915	6600	5030
Mg	266	651	1277	2494	4794	1071	905	4740	3748
Sr	308	739	1451	2780	4026[3]	1259	992	7406	6409
Ba	—	809	1588	3051	5713	1262	1075	9618	8635
Pb	364	895	1770	3499	—	1703	1297	13496	11644
Propionate									
Na	285	704	1387	2704	5099	1112	961	4367	3844
K	294	709	1383	2704	5124	1129	910	5001	4286
Ca	340	820	1606	3101	4488[2]	1386	1129	4977	4116
Ba	389	956	1872	2766[2]	—	1564	1311	9721	8931

[1] $m = 0{,}4$. [2] $m = 1{,}5$. [3] $m = 3$. [4] $m = 0{,}7$.

9. Farbenzerstreuung, a) sichtbare. Für die Messung der Farbenzerstreuung im sichtbaren Licht (Grufki (6), Bieker (2), Kümmel (17), Limann (18) diente ebenfalls das Pulfrich-Refraktometer; als Lichtquelle neben einer Na-Flamme eine H-Spektralröhre, so daß die Zerstreuung durch die drei Wasserstofflinien H_α, H_β, H_γ festgelegt wurde, deren Brechungsexponenten mit n_α, n_β, n_γ bezeichnet seien; ferner sei

$$\Delta n_\alpha = 100\,\frac{n_\alpha - n_0}{n_0 \cdot m}$$

der prozentische, äquivalente Brechungszuwachs der Lösung gegen gleichtemperiertes Wasser für die H_α-Linie, mit analoger Bedeutung von Δn_β und Δn_γ, so daß die Unterschiede $\Delta n_\gamma - \Delta n_\alpha$ bzw. $\Delta n_\beta - \Delta n_\alpha$, die in der folgenden Tabelle V zusammengestellt sind, ein Maß für die sichtbare Farbenzerstreuung geben; die letzteren Werte sind hinzugefügt, weil für manche farbigen Salze H_γ zu lichtschwach für eine brauchbare Bestimmung war.

10. Farbenzerstreuung, b) ultraviolette. Für die Zerstreuung des Lichts im Ultravioletten (Lübben (19, 20), Grube (15)) stand nur ein kleiner V. Schumannscher Quarzspektrograph von R. Fuess zur Verfügung. Die Eichung wurde für die kurzwelligen Strahlen nach einem von F. F. Martens angegebenen Verfahren ausgeführt; für die langwelligen (sichtbaren) durch Vergleichung mit dem Totalreflektometer von Pulfrich; für die zwischenliegenden Werte rechnerisch ermittelt.

Es kam ein Differenzverfahren zur Anwendung, ähnlich dem von W. Hallwachs für verdünnte Lösungen angegebenen. Ein rechteckiger Trog aus gut planparallel geschliffenen Platten war durch eine diagonale Scheidewand in zwei Prismen mit einem brechenden Winkel von 60° zerlegt. Die Endflächen und die Scheidewand des von Fr. Schmidt & Haensch hergestellten Troges bestanden aus geschmolzenem Quarz. Die eine Hälfte des Troges wurde mit Wasser, die andere mit der Versuchslösung gefüllt; die durch die eine Endfläche eintretenden Strahlen werden an der Scheidewand abgelenkt, entsprechend dem optischen Dichteunterschied der beiden Medien, der somit direkt gemessen wird. Durch Umkehren des Troges um 180°, sowie durch Vertauschen von Wasser und Lösung wird die Ablenkung die entgegengesetzte und dadurch die Genauigkeit verdoppelt. Die Kombination beider Verfahren schaltete die unbedeutende Unsymmetrie des Troges aus.

Zur Ausmessung der Photogramme diente ein Zeiß-Mikroskop mit mikrometrisch verstellbarem Objekttisch. Die erzielte Genauigkeit war etwa gleich der des Pulfrich-Refraktometers (einige Einheiten der 5. Dezimale des Brechungsexponenten).

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle IX, Abschnitt 14 zusammengestellt.

11. Magnetooptisches Drehungsvermögen. Die magnetooptische Drehung (Betche (1), Heydweiller (11)) wurde bestimmt mit einem Polarimeter, dessen Halbschattenpolarisator (von Schmidt & Haensch) ein dreiteiliges Gesichtsfeld besitzt. Für die Messung der Drehung des Analysators diente statt der üblichen Kreisteilung eine objektive Spiegelablesung, die eine größere Genauigkeit bei den meist kleinen Drehungen gestattete. Das Meßrohr mit den Versuchsflüssigkeiten lag in einem doppelwandigen Metallrohr, durch das andauernd Kühlwasser von der Versuchstemperatur (18°) floß. Auf dieses Metallrohr war die Magnetisierungsspirale aufgewickelt, die Länge des Meßrohrs soweit überragend, daß letzteres ganz in einem homogenen Magnetfelde lag. Eine Messung des letzteren war nicht erforderlich, da es nur auf die Vergleichung des Drehungsvermögens der Lösung mit dem bekannten des Wassers ankam; dagegen mußten natürlich die beiden Vergleichsmessungen in genau gleichem Magnetfeld ausgeführt oder, bei kleinen Abweichungen, darauf reduziert werden. Die Erwärmung der Stromspule bedingte Stromschwankungen, die durch Regulierung nicht schnell genug ausgeglichen werden konnten; es wurden daher zwischen die Ablesungen des Polarimeters solche der Stromstärke eingeschaltet an einem Milliampèremeter von Siemens & Halske (Westontyp), und die Polarimeterablesungen auf einen Mittelwert der Stromstärke zurückgeführt. Für die Messungen wurde ausschließlich Na-Licht benutzt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle VI zusammengestellt.

Es hat Δ_ω die durch Gleichung (2) S. 527 angegebene Bedeutung für die magnetooptische Drehung; es ist also

$$\Delta_\omega = 100\,\frac{\omega - \omega_0}{m\,\omega},$$

wenn $\omega_0 (= 3{,}808$ für ein Gauß Feldstärke, 1 cm Schichtdicke und 18°) die Drehung für Wasser und ω die für eine Lösung von der Äquivalentkonzentration m unter gleichen Verhältnissen bezeichnen.

Aus Δ_ω und dem entsprechenden Δ_s für die Dichte berechnet sich die „äquivalente" Drehung bezogen auf die des Wassers = 1 (vgl. Landolt-Börnstein Tab., 4. Aufl., S. 1067, 1912).

$$m'_\omega = \frac{10(\Delta_\omega - \Delta_s + M)}{M_0} \qquad (3)$$

M = Äquivalentgewicht des gelösten Körpers,
M_0 = 18,02 Mol.-Gewicht des Wassers.

Tabelle V.

I. $= 10^3 (\Delta n_\beta - \Delta n_a)$ II. $= 10^3 (\Delta n_\gamma - \Delta n_a)$.

	F		Cl		Br		J		ClO_4		$^1/_2 SO_4$		ClO_3		NO_3		BrO_3		JO_3		$^1/_2 CrO_4$		CHO_2		$C_2H_3O_2$		$C_3H_5O_2$		CNS		$^1/_3 Fe(CN)_6$		$^1/_4 Fe(CN)_6$		S^{--}		SH	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
H			25	38									14	24					67	109																		
Li			22	35	44	75	104	172			6	11			24	42			59	95	187	—	15	25	17	26			62	100								
Na			22	36	46	75	105	175	0	0			10	17	24	37	28	45			201	—	15	25			26	44	60	103					44	72	87	141
NH_4	4	5																																				
K					44	70	103	172													191	—					24	40	58	96	94	—	57	86	46	79	70	133
Rb	—	2	16	35	43	73	104	177			6	8			26	47																				
Ag															49	85																				
Cs			23	38	47	79									28	49																				
Tl	56	94									65	114																								
$^1/_2 Be$			21	32											27	44																				
$^1/_2 Mg$			26	43	51	90											30	50																		
$^1/_2 Ca$																											25	42								
$^1/_2 Mn$			26	44	51	83									31	56																				
$^1/_2 Fe$			33	44	54	90																														
$^1/_2 Fe$			65	—											59	—																				
$^1/_2 Ni$			31	51	55	90							19	26	33	49																				
$^1/_2 Co$			35	56	54	84							16	26	31	55																				
$^1/_2 Cu$													22	41	43	69																				
$^1/_2 Zn$																	34	55																		
$^1/_2 Sr$			29	50													32	53					17	30												
$^1/_2 Cd$			30	56	54	92																														
$^1/_2 Ba$													14	23									21	34	21	31										
$^1/_2 Hg$			34	44																																
$^1/_2 Pb$															58	96									52	94										
$^1/_3 Al$			26	40											30	48																				
$^1/_3 Cr$			35	—	62	—																														
$^1/_3 Ti$			32	57																																
$^1/_3 Yn$					48	84																														
$^1/_3 La$															35	70																				
$^1/_3 Sm$															36	60																				
$^1/_4 Sn$			29	46																																
$^1/_4 Th$			31	56																																

Tabelle VI.

Magnetooptisches Drehungsvermögen m_ω' die „äquivalente Drehung" für Na-Licht bei 18°.

	m	Δ_s	Δ_ω	$m\omega'$		m	Δ_s	Δ_ω	$m\omega'$
$Mn_{1/2}Cl$	2,024	5,05	7,18	4,67	KBr	0,549	8,34	13,11	9,25
	4,041	4,74	6,11	4,13		1,863	8,20	13,43	9,51
	6,114	4,86	5,66	3,93		4,040	8,06	12,95	9,32
$HClO_3$	0,892	4,88	0,71	2,38	$CsBr$	0,995	16,63	15,02	10,91
	1,740	4,85	1,03	2,57		1,995	16,57	14,47	10,94
	3,588	4,82	1,14	2,65		3,973	16,43	14,36	10,65
$LiClO_3$	1,038	5,36	1,36	2,79	$Jn_{1/2}Br$	1,004	9,78	14,80	9,35
	2,026	5,30	1,47	2,89		1,999	9,74	14,65	9,29
	4,044	5,19	1,58	3,01		3,788	9,69	13,98	8,93
$Mg_{1/2}BrO_4$	0,998	11,41	8,26	6,03	$LiC_2H_3O_2$	1,047	2,53	2,18	3,47
	3,007	12,20	7,75	5,92		2,022	2,50	1,17	2,92
						4,037	2,45	1,04	2,88
$Zn_{1/2}BrO_3$	1,039	13,60	8,59	6,13	Lif	0,803	9,87	29,08	18,10
	1,543	13,52	8,09	5,90		1,303	9,84	29,27	18,22
	3,173	13,34	8,51	6,23		2,341	9,80	29,15	18,17
$Hf O_3$	1,016	14,65	12,78	8,92	Naf	0,974	11,43	30,09	18,68
	2,024	14,43	12,98	9,16		1,950	11,33	29,45	18,37
	4,055	14,22	14,23	9,87					
$Lif O_3$	1,020	15,46	14,66	9,65	$LiSCN$	1,031	2,48	8,18	6,77
	2,036	15,26	14,94	9,95		2,082	2,44	8,34	6,88
	3,615	15,06	12,24	8,55		3,465	2,40	8,50	7,03
$Mn_{1/2}Br$	1,005	8,89	13,00	8,24	$NaSCN$	0,838	4,15	10,08	7,79
	2,010	8,82	12,94	8,25		1,946	4,07	10,34	7,98
	4,012	8,72	12,06	7,81		3,981	3,94	10,03	7,89
$LiBr$	1,006	6,10	13,63	8,95	$Li(SO_4)_{1/2}$	0,871	4,62	1,68	1,42
	2,002	6,15	13,97	9,11		1,744	4,50	1,65	1,47
	3,998	6,07	12,61	8,45		3,498	4,30	1,00	1,22
$NaBr$	0,971	7,84	13,57	8,89					
	1,928	7,77	14,20	9,28					
	3,836	7,65	14,28	9,39					

Die verfügbaren Mittel erlaubten nicht für wesentlich kleinere Äquivalentkonzentrationen, als $m = 1$ noch eine ausreichende Genauigkeit zu erzielen. Die sehr wünschenswerte Ausdehnung der Versuche auf andere Lichtarten war vorbereitet. Zur Ausführung kam es nicht mehr.

II. Teil. Ergebnisse und Folgerungen.

A. Die Refraktion.

12. Die Molrefraktion der Elektrolyte in Wasser für Na-Licht. Abhängigkeit von der Konzentration. Das Ziel der ganzen Untersuchung war die Gewinnung von Größen, die auch für die chemische Stellung und Wirksamkeit der Stoffe maßgebend sind. Solche Größen sind in erster Linie die Molrefraktion und die Eigenschwingungen der Valenzelektronen der Anionen, von deren Bestimmung die folgenden Abschnitte handeln.

Unter Molrefraktion verstehen wir ausschließlich die Lorenz-Lorentz-Refraktion

$$R = \frac{M}{d}\,\frac{n^2-1}{n^2+2} \qquad (4)$$

(M = Molekulargewicht, d = Dichte, n = Brechungsindex)

und machen mit dem Bewußtsein, einen Fehler zu begehen, die Annahme, daß sich die Refraktion einer Lösung additiv zusammensetzt aus den Refraktionen der Komponenten, Lösungsmittel und gelöstem Körper. Diese Annahme ist aus zwei Gründen unrichtig.

1. Gilt die Additivität allgemein nicht für die Lorenz-Refraktion, sondern für die Wiener-Refraktion, die in dem obigen Ausdruck die Zahl 2 durch die sog. Formzahl ersetzt, die von der Form der Teilchen in der Mischung abhängt, und

2. wird vorausgesetzt, daß die Refraktion des Lösungsmittels durch die Auflösung nicht geändert wird, was für wässerige Elektrolytlösungen sicher nicht allgemein zutrifft.

Wir sind aber vorerst außerstande, die Beträge dieser beiden Einflüsse abzuschätzen und müssen sie daher vernachlässigen. Was wir er-

halten, ist daher nicht die „wirkliche" Refraktion der gelösten Körper im Wasser, sondern die „scheinbare", worauf wir noch zurückkommen (Abschnitt 18).

Für die Refraktion eines Liters einer Normallösung vom spezifischen Gewichte s, mithin der Masse 1000 s, erhalten wir dann die Gleichung:

$$\frac{1000\,s}{s}\,\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{1000\,s - M_1}{s_0}\,\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2} + \frac{M_1}{s_1}\,\frac{n_1^2-1}{n_1^2+2},$$

worin der Index o auf das Lösungsmittel, der Index 1 auf den gelösten Körper vom Äquivalentgewicht M_1 bezogen ist.

Danach ergibt sich das Refraktionsäquivalent des gelösten Körpers berechenbar aus den beobachteten Werten der Dichte und Lichtbrechung s, n, s_0, n_0 für Lösung und Lösungsmittel:

$$R_1 = \frac{M_1}{s_1}\,\frac{n_1^2-1}{n_1^2+2} = 1000\,\frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{1}{s} - \frac{1000\,s - M_1}{s_0}\,\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}\,\frac{1}{s}.$$

Wir setzen darin für Wasser und Natriumlicht

$$s_0 = 1 \quad \text{und} \quad n_0 = \frac{4}{3},$$

also

$$\frac{1}{s_0}\,\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2} = \frac{7}{34}$$

und für Dichte und Lichtbrechung der Normallösung bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur (vgl. S. 527)

$$s = s_0\left(1 + \frac{A_s}{100}\right), \qquad n = n_0\left(1 + \frac{A_n}{100}\right).$$

Man erhält dann bei Vernachlässigung der höheren Potenzen, als die zweite, von $A_n/100$ gegen 1:

$$R_D = \frac{70}{34}\left\{3{,}630\,A_n - 0{,}016\,m\,A_n^2 + \frac{M_1}{10} - A_s\right\} \quad (5)$$

und für große Verdünnung (Ionenlösungen) $m = 0$

$$R_D^0 = \frac{70}{34}\left\{3{,}630\,A_n + \frac{M_1}{10} - A_s\right\}. \quad (5a)$$

Nach diesen Gleichungen sind mit Hilfe der Tabelle IV 1—6 und der entsprechenden für die Dichte die Werte der Tabelle VII 1—6 berechnet, und zwar stehen in der ersten Spalte

Tabelle VII 1.

Mol-Refraktion für Na-Licht bei 18° und den Äquivalent-Konzentrationen m, berechnet aus A_n und A_s bzw. A_n und A_s (für $m = 0$).

Aqu. Konz. m =	0	0,2	0,5	1	2	4	5	Mittel
Sulfate								
Li	13,98	14,14	14,01	14,02	14,04	14,09	14,06	14,05
Na	14,93	15,00	14,98	14,97	14,92	—	—	14,94
Rb	23,00	23,06	23,14	23,27	23,31	23,41 [2]	—	23,20
(m =	0	0,05	0,1	0,15	0,2)			
Tl	35,40	35,28	35,40	35,42	35,45	—	—	35,39
Chromate								
Li	26,19	26,28	26,07	26,05	26,01	25,90	—	26,10
Na	27,18	27,17	27,17	27,15	27,07	—	—	27,15
K	30,97	30,53	31,15	31,16	31,10	30,88	—	30,97
Mg	(25,07)	—	25,14	25,20	25,14	25,07	25,03	25,11
Bichromate								
Li	43,43	43,49 [1]	43,56	43,51	43,46 [1]	—	—	43,49
(m =	0	0,15	0,3	0,6)				
K	48,70	48,60	48,52	48,48	—	—	—	48,58
Na_2CO_3	12,65	12,66	12,63	12,61	12,60	12,62 [2]	—	12,63
Na_2SiO_3	13,87	13,99	13,77	13,77	13,75	13,76	—	13,82
$K_3Fe'''(CN)_6$	(61,44)	—	61,14	60,81	60,75	—	—	61,03
$K_4Fe''''(CN)_6$	(67,8)	—	67,17	66,45	66,37	—	—	66,90
Fluoride								
NH_4	6,92	6,79	6,80	6,78	6,80	6,87	—	6,83
K	4,96	4,80	4,88	4,88	4,90	4,84	4,90 [3]	4,88
Rb	6,41	6,42 [1]	6,55	6,50	6,51	6,56	—	6,49
Ag	7,50	7,54	7,59	7,49	7,28	7,35 [2]	—	7,40
Tl	12,59	12,91	12,03	12,67	—	—	—	12,62

[1] $m = 0{,}3$ [2] $m = 3$ [3] $m = 6$ [4] $m = 1{,}5$

Tabelle VII 2.

Aqu. Konz. m =	0	0,2	0,5	1	2	4	5	Mittel
Chloride								
H	8,53	—	8,50	8,50	8,47	8,35	—	8,47
Li	8,73	—	8,69	8,70	8,69	8,68	—	8,70
NH_4	13,26	—	13,37	13,37	13,35	13,29	13,28	13,32
Na	9,22	—	9,20	9,20	9,20	9,19	—	9,20
K	11,26	11,06	11,24	11,24	11,31	11,24 [2]	—	11,23
Rb	12,72	12,76	12,75	12,81	12,79	12,79	—	12,77
Cs	15,27	—	15,37	15,42	15,46	15,53	—	15,41
$Cu^{\cdot}$	18,36	18,59	18,69	18,77	18,88	18,80	—	18,67
Ag	16,11	—	16,02	15,97	15,95	15,96	—	16,00
$Mg^{\cdot\cdot}$	16,52	—	16,66	16,71	16,70	16,66	—	16,65
Sr	19,70	19,63	19,56	19,73	19,65	19,64	19,49	19,63
Ba	22,00	21,88	22,16	22,24	22,12	22,15 [2]	—	22,09
Cd	(20,25)	—	20,30	20,38	20,34	20,54	—	20,36
$Mn^{\cdot\cdot}$	19,33	—	19,25	19,34	19,25	19,14	18,56 [3]	19,15
$Ni^{\cdot\cdot}$	18,62	—	18,63	18,54	18,42	18,35	—	18,51
$Co^{\cdot\cdot}$	19,22	—	19,24	18,98	18,72	18,81	—	18,95
$Fe^{\cdot\cdot}$	19,34	—	19,30	19,25	19,16	19,12	—	19,23
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	29,92	—	29,98	30,07	29,97	29,92	—	29,97
$Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ [1]	28,77	28,62	28,53	28,48	28,36	28,50	—	28,54
$Al^{\cdot\cdot\cdot}$	24,60	—	24,58	24,57	24,41	24,20	—	24,47
$Sm^{\cdot\cdot\cdot}$	(37,75)	—	37,73	36,75	35,86	35,60	—	36,74
$Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	39,88	—	39,81	39,60	39,51	39,18	—	39,60
c (m =	0	0,15	0,3	0,45)				
$Hg^{\cdot\cdot}$	23,00	22,98	22,92	22,94	—	—	—	22,95

[1] violett [2] $m = 3$ [3] $m = 6$

Tabelle VII 3.

Aqu. Konz. m =	0	0,2	0,5	1	2	4	5	Mittel
Bromide								
H	12,08	12,09	12,05	12,06	12,02	11,96	—	12,04
Li	12,26	—	12,23	12,23	12,18	12,12	—	12,20
NH_4	16,88	—	16,88	16,83	16,82	16,78	16,84	16,84
Na	12,87	—	12,80	12,81	12,75	12,72	—	12,79
K	14,95	—	14,97	14,98	14,97	14,97	—	14,97
Rb	16,27	16,28	16,36	16,35	16,38	16,30	—	16,32
Cs	18,94	—	19,13	19,09	19,08	19,00	—	19,05
Mg	23,95	—	24,05	24,04	24,04	23,92	—	24,00
Ba	29,53	29,62	29,45	29,48	29,30	29,15	—	29,42
Cd	(27,00)	—	27,00	27,55	27,72	28,16	—	27,93
$Tm^{\cdot\cdot\cdot}$	(38,36)	—	38,36	38,36	38,27	38,15	—	38,29
$Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ [1]	39,86	—	39,96	39,63	39,55	—	—	39,75
$Mn^{\cdot\cdot}$	26,62	—	26,57	26,65	26,53	26,31	—	26,54
$Fe^{\cdot\cdot}$	26,41	—	26,29	26,28	26,03	25,81	25,74	26,10
$Co^{\cdot\cdot}$	26,19	—	26,05	26,13	26,01	25,79	—	26,03
$Ni^{\cdot\cdot}$	26,00	—	25,85	25,94	25,59	25,34	—	25,08
Jodide								
H	18,70	18,70	18,79	18,89	18,89	—	—	18,79
Li	18,75	18,71	18,73	18,73	18,70	18,60	—	18,70
Na	19,33	—	19,37	19,42	19,44	19,50	—	19,41
K	21,55	—	21,50	21,45	21,35	21,15	—	21,40
Rb	22,75	22,79	22,82	22,77	22,75	22,83	—	22,78

[1] violett

die Werte R_1^0, für große Verdünnung, in den folgenden die Einzelwerte für die verschiedenen Konzentrationen und zum Schluß die Mittelwerte aus diesen, alle für Na-Licht und 18°.

In manchen Fällen, in denen die Extrapolation der Werte A_n und A_z unsicher ist (bei geringer Löslichkeit, schwacher Dissoziation oder aus anderen Gründen) wurden die Werte der ersten Spalte direkt aus den Werten der folgenden extrapoliert (die betr. Werte sind geklammert), obwohl das unsicher ist, wegen des sehr verschiedenen Verhaltens der Refraktionswerte in bezug auf ihre Abhängigkeit von der Konzentration. In den meisten Fällen sind ja die Änderungen überhaupt unerheblich und übertreffen kaum die Beobachtungsfehler, die für die

Tabelle VII 4.

Aqu. Konz. m =	0	0,2	0,5	1	2	4	5	Mittel
Hydroxyde								
Li	4,71	4,73	4,79	4,75	4,73	4,69 [2]	—	4,73
Na	5,33	5,33	5,28	5,28	5,28	5,19	—	5,28
K	7,30	7,31	7,28	7,28	7,29	7,19	—	7,28
Rb	8,61	8,58	8,52	8,50	8,45	8,34	—	8,50
Perchlorate								
NH_4	17,46	17,48 [1]	17,49	17,46	—	—	—	17,47
Na	13,54	—	13,60	13,71	13,76	13,78	—	13,68
Chlorate								
H	12,24	—	12,10	12,23	12,21	12,22	—	12,20
Li	12,56	—	12,56	12,56	12,55	12,54	—	12,55
Na	13,05	13,03	13,09	13,14	13,12	13,14	—	13,10
Cu$^{\cdot\cdot}$	20,20	20,36	20,35	20,48	26,67	20,69	—	20,47
Mg	24,13	24,22	24,25	24,39	24,38	24,42	—	24,30
Ca	26,45	—	26,31	26,35	26,27	26,27	—	20,33
Sr	27,34	27,33	27,33	27,38	27,29	27,41	—	27,35
Ba	29,99	—	30,15	29,98	30,15	—	—	30,07
Zn	26,32	26,53	26,52	26,49	26,59	26,50	—	26,49
Cd	28,29	—	28,38	28,45	28,63	28,48	—	28,45
Co$^{\cdot\cdot}$	26,77	—	26,86	26,85	26,81	26,72	26,66	26,78
Ni$^{\cdot\cdot}$	26,22	—	26,36	26,31	26,25	26,21	—	26,27
Bromate								
Na	16,23	16,30	16,20	16,16	16,19	—	—	16,22
Mg	30,73	—	30,68	30,64	30,67	30,62 [2]	—	30,67
Sr	33,80	34,12	33,97	33,97	34,00	—	—	33,97
Zn	32,24	—	32,39	32,57	32,63	32,51 [2]	—	32,47
Jodate								
H	18,49	18,75	18,80	18,94	19,12	19,27	—	18,90
Na	18,81	19,05	19,18	19,18	19,20	19,17	—	19,19

[1] $m = 0.3$ [2] $m = 3$

Tabelle VII 5.

Aqu. Konz. m =	0	0,2	0,5	1	2	4	5	Mittel
Nitrate								
Li	10,67	—	10,65	10,65	10,64	10,58	—	10,64
Na	11,24	11,15	11,19	11,20	11,16	11,06	—	11,17
K	13,26	13,22	13,20	13,24	13,22	12,91 [2]	—	13,18
Rb	14,66	14,82	14,92	14,96	14,90	14,97	—	14,88
Cs	17,35	17,36	17,36	17,36	—	—	—	17,36
Cu$^{\cdot\cdot}$	22,56	22,70	22,86	22,74	22,82	22,86	—	22,76
Ag	15,05	—	15,86	15,92	15,97	15,91	—	15,86
Be	20,80	—	20,80	20,82	20,74	20,68	20,60	20,71
Mg	20,38	20,20	20,42	20,57	20,67	20,62	—	20,47
Ca	22,64	22,60	22,56	22,52	22,52	22,48	22,47	22,54
Sr	23,73	23,52	23,70	23,70	23,68	23,72	—	23,08
Zn	22,35	22,29	22,43	22,45	22,50	22,04	—	22,35
Cd	24,45	24,42	24,43	24,46	24,39	24,47	—	24,44
Pb	(31,24)	—	31,23	31,22	31,27	—	—	31,24
Mn$^{\cdot\cdot}$	23,22	—	23,20	23,33	23,24	23,26	—	23,26
Co$^{\cdot\cdot}$	23,10	23,20	23,26	23,12	22,97	22,92	22,92	23,07
Ni$^{\cdot\cdot}$	22,91	23,00 [2]	22,80	22,64	22,49	22,46	22,58 [4]	22,66
Fe$^{\cdot\cdot}$	35,93	—	35,90	35,89	35,78	35,62	—	35,82
Cr$^{\cdot\cdot\cdot}$ [1]	34,73	34,65	34,47	34,24	—	—	—	34,52
Al$^{\cdot\cdot\cdot}$	30,38	—	30,26	30,31	30,23	30,14	30,00 [4]	30,22
La$^{\cdot\cdot\cdot}$	34,63	—	34,63	34,46	34,64	34,52	—	34,58
Sm$^{\cdot\cdot\cdot}$	43,15	—	43,38	43,44	43,58	43,55 [3]	—	43,42

[1] violett [2] $m = 0.3$ [3] $m = 3$ [4] $m = 6$

relativen Werte bei den verschiedenen Konzentrationen auf einige Einheiten der letzten mitgeteilten Stelle zu schätzen sind. In vielen Fällen ist aber doch ein deutlicher Gang erkennbar, und zwar z. T. eine Abnahme mit steigender Konzentration namentlich bei höheren Konzentrationen (Beispiele: viele Chloride und Bromide besonders mehrwertiger Kationen), seltener und weniger ausgesprochen eine Zunahme (*CsCl*, $CuCl_2$, $CdCl_2$, $CdBr_2$, *NaJ*).

Tabelle VII 6.

Aqu. Konz. m =	0	0.2	0.5	1	2	4	Mittel
Sulfocyanate							
Li	17.57	—	17.54	17.47	17.41	17.38[2]	17.47
NH_4	21.95	22.02	22.06	22.19	22.03	21.93	22.04
Na	17.97	—	17.97	17.93	17.92	17.84	17.91
K	20.07	—	20.03	20.00	19.95	19.83	19.98
Formiate							
Li	9.56	—	9.57	9.55	9.54	9.49	9.54
Na	10.06	—	10.07	10.10	10.10	10.06	10.08
Mg	18.34	18.38	18.44	18.36	—	—	18.38
Ca	20.57	—	20.56	20.60	20.49	—	20.55
Sr	21.59	21.58	21.66	21.65	—	—	21.62
Ba	24.41	24.38	24.24	24.23	24.16	—	24.28
Zn	(20.13)	19.74	19.63[1]	—	—	—	19.83
Acetate							
Li	13.97	13.96	13.92	13.93	13.87	13.85	13.92
NH_4	18.61	—	18.64	18.61	18.61	18.61	18.62
Na	14.57	14.51	14.57	14.61	14.60	14.55	14.57
K	16.53	16.46	16.52	16.60	16.78	16.61	16.61
Cu	(29.94)	30.25	30.16	30.09[4]	—	—	30.11
Mg	27.44	27.43	27.42	27.36	27.27	27.18	27.35
Sr	30.68	30.76	30.64	30.65	30.59	30.50[3]	30.64
Ba	33.20	—	33.07	33.15	33.00	33.09	33.10
Pb	37.96	37.81	37.95	37.97	37.97	—	37.93
Propionate							
Na	19.09	19.08	19.05	19.04	19.03	19.01	19.05
K	21.22	21.05	21.18	21.11	21.10	21.12	21.13
Ca	38.54	38.54	38.33	38.33	38.10	37.47[3]	38.22
Ba	41.62	41.43	41.36	41.24	41.31[2]	—	41.39

[1] $m = 0.4$ [2] $m = 1.5$ [3] $m = 3$ [4] $m = 0.7$

Tabelle VIII.

Molrefraktion R. Abhängigkeit von der Temperatur und Temperaturkoeffizient ϱ.

	6°	18°	30°	$10^5\varrho$		6°	18°	30°	$10^5\varrho$		0°	18°	36°	$10^5\varrho$
KJ	21.25	21.37	21.54	57	$NaClO_3$	13.08	13.23	13.31	73	*LiOH*	4.66	4.75	4.80	94
KBr	14.02	15.03	15.11	53	$Cu(ClO_3)_2$	20.32	20.50	20.74	65	*NaOH*	5.17	5.27	5.37	107
KCl	11.23	11.27	11.34	40	$Ba(ClO_3)_2$	29.88	30.12	30.46	80	*KOH*	7.11	7.28	7.36	83
$CuCl_2$	18.72	18.82	18.94	50	$NaNO_3$	11.04	11.14	11.22	78	*RbOH*	8.30	8.51	8.63	108
$BaCl_2$	22.04	22.24	22.44	75	$Mg(NO_3)_2$	20.56	20.64	20.80	49	$Na_2(CO_3)$	12.13	12.71	12.99	188
					$Ca(NO_3)_2$	22.42	22.58	22.74	59					

Manchmal, z. B. bei den *Zn*-Salzen, tritt aber auch ein allerdings nur flaches Maximum bei gewissen Konzentrationen auf, von dem die Werte nach größeren wie nach kleineren Konzentrationen abfallen. Bei größeren Konzentrationen nähern sich die Refraktionswerte der gelösten Salze denen der festen, die meist kleiner sind als jene, besonders wo sie einen stärkeren Abfall aufweisen. Nur in wenigen Ausnahmefällen sind für die festen Salze Refraktionswerte bestimmt worden, welche die der gelösten um ein Geringes übertreffen. Näheres darüber s. in Abschnitt 19.

13. Abhängigkeit der Refraktion von der Temperatur (Sporns, Ohle[1]). Bei einer kleineren Auswahl von Salzen (16) wurde der Einfluß der Temperatur auf die Refraktion der gelösten Salze für *Na*-Licht zwischen 6° und 30°, bzw. 0° und 36° bestimmt. Tab. VIII enthält die Ergebnisse; außer den Molrefraktionswerten bei 3 Temperaturen t_1, t_2, t_3 die daraus folgenden mittleren Temperaturkoeffizienten

$$\varrho = \frac{R_{t_3} - R_{t_1}}{(t_3 - t_1)\, R_{t_3}},$$

die ausnahmslos positiv sind, die Refraktion steigt also mit zunehmender Temperatur. Es liegt nahe, die Werte von ϱ mit Ausdehnungskoeffizienten zu vergleichen, da ja die Refraktion die Bedeutung und Dimension eines Volumens hat, und da ergibt sich, daß sie von der Größenordnung des Ausdehnungskoeffizienten von Flüssigkeiten um 18° sind (Wasser und Quecksilber $18 \cdot 10^{-5}$, Äthyläther $163 \cdot 10^{-5}$), aber alle

[1] Nicht veröffentlicht.

größer, als die wässeriger Normallösungen von Elektrolyten, die zwischen 22 und $35 \cdot 10^{-5}$ liegen; ein gewisser Parallelismus zwischen den letzteren und den ϱ-Werten scheint, soweit das dürftige Beobachtungsmaterial ein Urteil gestattet, vorzuliegen.

14. Abhängigkeit der Molrefraktion von der Wellenlänge. Die Gleichungen (5) und (5a), S. 537 gelten für *Na*-Licht. Für andere Lichtarten ist auf die Abhängigkeit der Lichtbrechung des Wassers von diesen Rücksicht zu nehmen; an Stelle der Zahlen $\frac{70}{34}$ für $10\,\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}$ und des Faktors 3,630 treten andere, die in einer Tabelle bei Heydweiller (15) zusammengestellt sind, entsprechend den allgemeinen Gleichungen für die Schwingungszahl ν bei der Äquivalentkonzentration m

$$R_\nu = 10\,\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}\left\{\frac{6\,A_u}{n_0^2+1-\frac{2}{n_0^2}} - 0{,}016\,m A_u^2 + \frac{M}{10} - A_s\right\} \quad (6)$$

und für äußerste Verdünnung (Ionenlösungen):

$$R_\nu^0 = 10\,\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}\left\{\frac{6\,A_u}{n_0^2+1-\frac{2}{n_0^2}} + \frac{M}{10} - A_s\right\}. \quad (6a)$$

In Tabelle IX sind die hiernach aus den Beobachtungen von Lübben (19) und Grube (15) berechneten Werte von R_ν^0 für 17 Salze, nach steigender Dispersion geordnet, zusammengestellt.

15. Die Eigenfrequenzen der Elektronen. Um einen systematischen Überblick über die Versuchsergebnisse zu gewinnen, ist eine Theorie als Führer unentbehrlich. Die jetzt allgemein bevorzugten, von Bohr und Sommerfeld begründeten neueren Anschauungen, die auf anderen Gebieten so außerordentlich erfolgreich waren und sich, wie in einer umfassenden, scharfsinnigen und anschaulichen Darstellung Fajans und Joos (25) zeigten, auch für die Systematik der Refraktion bewährten, versagen aber einstweilen auf dem der Dispersion des Lichtes und müssen versagen, solange auch die einfachsten Atommodelle noch unbefriedigend und umstritten sind, und so wenig über die Eigenschwingungen der Elektronen in den Atomen und Molekeln aussagen.

Wir haben uns daher an die ältere Drudesche Theorie (26) angeschlossen, die sich hier deswegen bewährt, weil an der Dispersion der Elektrolyte gewissen Elektronen ein ganz über-

Tabelle IX.

Molrefraktion für große Verdünnung. Abhängigkeit von der Wellenlänge λ.

λ (Vakuum) 10^{-7} cm	1. NH_4F	2. Li_2SO_4	3. $NaClO_4$	4. $LiClO_3$	5. $NaClO_3$	6. $LiC_2H_3O_2$	7. $LiCl$	8. $NaCl$	9. $MnCl_2$	10. $NiCl_2$	11. $CsCl$	12. $LiBr$	13. $RbBr$	14. TlF	15. $Pb(C_2H_3O_2)_2$	16. $LiSCN$	17. MnJ
214,5	—	—	—	—	—	—	13,02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
231,4	—	—	—	—	—	—	11,80	12,20	25,46	24,78	—	—	—	—	—	—	—
250,3	—	—	14,68	—	—	—	—	—	—	—	—	16,00	22,23	—	—	—	—
251,4	7,350	15,27	14,37	14,00	—	14,79	10,77	11,21	23,41	22,74	17,63	16,38	20,68	—	—	—	28,26
274,9	7,275	15,03	14,23	13,74	14,31	16,20	10,35	10,80	22,54	21,91	17,15	15,47	19,67	16,18	—	22,48	25,53
298,2	7,193	14,91	14,08	13,46	13,99	15,74	9,97	10,44	21,79	21,08	16,70	14,60	18,71	15,24	44,06	21,05	23,48	22,80
325,6	7,133	14,70	13,95	13,18	13,78	15,28	9,66	10,10	21,15	20,49	16,34	13,97	18,07	14,50	42,27	20,03	22,80	22,06
340,5	7,105	14,54	13,90	13,24	—	14,97	9,54	9,96	20,88	20,22	16,19	13,72	17,76	14,22	41,62	19,67	22,06	21,32
361,2	7,080	14,38	13,84	13,06	13,57	14,82	9,38	9,81	20,62	—	15,99	13,43	17,43	13,89	40,93	19,27	21,32	20,66
434,2 [1])	7,018	14,24	13,71	12,80	13,29	14,67	9,03	9,53	19,95	20,03	15,64	12,95	16,85	13,22	39,53	18,42	20,66	20,53
460,2	6,978	—	13,67	—	13,25	14,39	—	—	—	—	—	12,68	16,70	—	—	—	20,53	20,20
468,0	—	14,13	—	12,73	—	14,23	—	—	—	19,24	—	12,64	—	—	39,01	18,10	—	—
589,3 [1])	6,916	13,98	13,54	12,57	13,06	13,97	8,73	9,22	19,33	18,62	15,27	12,36	16,27	12,59	37,96	17,51	19,33	19,07
656,3 [1])	6,893	13,91	13,51	—	13,00	13,89	8,66	9,16	19,21	18,47	15,19	12,14	16,13	12,47	37,65	17,43	19,07	18,84
∞	6,828	13,76	13,28	12,32	12,80	13,65	8,415	8,88	18,66	18,01	14,92	11,73	15,71	11,98	36,69	16,77	18,84	—

1) Mit dem Pulfrichrefraktometer, die übrigen mit dem Quarzspektrographen bestimmt.

wiegender Anteil zukommt, so daß es genügt, diese herauszuheben und den viel weniger beteiligten Rest durch Mittelnahme summarisch zu behandeln. Ohne solche vereinfachenden Näherungsannahmen ist auch auf diesem Wege nicht viel zu erreichen.

Die Annahme, daß die ausgezeichneten Elektronen die vom Kation an das Anion übergehenden Valenzelektronen sind, wird durch verschiedene Umstände nahegelegt. Einmal dadurch, daß die Dispersion der Elektrolyte in erster Linie durch das Anion bestimmt wird, und wenigstens für Kationen niederer Ordnungszahl von diesen fast unabhängig ist. Sodann durch die Vergleichung der Dispersion der Halogenanionen mit der der entsprechenden Edelgase, z. B. von Chlor und Argon.

Es zeigt sich, daß die Edelgasdispersion bedeutend kleiner ist, als die der Elektrolyte, selbst für solche Anionen, die das Valenzelektron besonders fest binden (SO_4, ClO_4 vgl. Abschn. 15). So sind die Dispersionen, gemessen durch die Refraktionsunterschiede für die beiden Wasserstofflinien H_β und H_α:

für Li- und $NaCl$ 0,37, für $NaClO_4$ 0,21, für Argon 0,074.

Entsprechend läßt sich die Refraktion und Dispersion der Edelgase auf eine gewisse Anzahl gleicher Elektronen von derselben Eigenschwingungszahl zurückführen, was bei den Elektrolyten nicht möglich ist, bei denen man ohne die Annahme eines Elektrons auf je ein Äquivalent von relativ niedriger Eigenfrequenz nicht ausreicht.

Dementsprechend machen wir folgende Annahmen[1]:

1. Jedes Kation enthält eine gewisse Anzahl gebundener Elektronen von einer hohen Eigenfrequenz, dessen Einfluß auf die Dispersion gering ist.
2. Jedes Anion enthält gleichfalls eine größere Zahl solcher fester gebundener Elektronen hoher Eigenfrequenz, daneben aber eine der Valenzzahl entsprechende kleine Zahl loser gebundener (halbfreier) Valenzelektronen von wesentlich niedrigerer Frequenz, auf welche der Hauptanteil der Dispersion entfällt.
3. Allen Elektronen kommt das gleiche (normale) Verhältnis von Ladung zu Masse zu wie den langsamen β- und Kathodenstrahlen.
4. Die Gesamtzahl der Elektronen in der Molekel setzen wir gleich der Summe der Ordnungszahlen der in ihr vorhandenen Atome; die Zahl der gebundenen Elektronen gleich der Gesamtzahl, vermindert um die Zahl der Valenzelektronen.
5. In Ermangelung einer näheren Kenntnis der Einzelfrequenzen der gebundenen Elektronen setzen wir für diese einen gemeinsamen Mittelwert.

Diese letzte Annahme ist der schwächste Punkt unserer Darstellung, namentlich für die zusammengesetzten Ionen, bei denen auch noch Bindungselektronen auftreten; da indessen auch bei diesen sich noch recht hohe Mittelwerte der Eigenfrequenzen der gebundenen Elektronen errechnen, so kann man immerhin auf eine gewisse Annäherung der theoretischen Darstellung an die Erfahrung rechnen.

Gerechtfertigt werden die Annahmen dadurch, daß sich mit einem Minimum von willkürlichen Konstanten, nämlich zwei, aus ihnen eine sehr befriedigende Darstellung der beobachteten Refraktion, Dispersion, sowie auch der magneto-optischen Drehung ableiten läßt.

Wir benutzen folgende Bezeichnungen und Zahlenwerte:

ν Schwingungszahl der benutzten Lichtart, in 10^{-15} sec,

ν_1 Schwingungszahl der halbfreien Valenzelektronen,

ν_2 Schwingungszahl der gebundenen Elektronen,

p_1 und p_2 die Zahl der halbfreien bzw. gebundenen Elektronen in der Molekel,

$Ne = 2{,}895 \cdot 10^{14}$ die elektrostatische Ladung eines einwertigen g-Ions,

$\frac{e}{\mu} = 5{,}30 \cdot 10^{17}$ das Verhältnis von Ladung (elektrostatisch) zur Masse eines Elektrons,

R_ν^0 die optische Lorenz-Mol-Refraktion für $m = 0$ und Licht von der Schwingungszahl ν.

Die Theorie von Drude mit einer von Goldhammer (27) vorgeschlagenen Abänderung liefert dann bei Vernachlässigung der ultraroten Eigenschwingungen die Beziehung

$$R_\nu^0 = \frac{Ne}{3\pi}\frac{e}{\mu}\left\{\frac{p_1}{\nu_1^2 - \nu^2} + \frac{p_2}{\nu_2^2 - \nu^2}\right\} = 16{,}28_9 C_\nu, \tag{7}$$

wenn

$$C_\nu = \frac{p_1}{\nu_1^2 - \nu^2} + \frac{p_2}{\nu_2^2 - \nu^2} \tag{8}$$

gesetzt wird.

R_ν^0 ist durch die Beobachtungen nach Gleichung (6a) und Tabelle IX, S. 541 gegeben, p_1 und p_2 durch Valenz- und Ordnungszahl, die

1) Etwas abweichend von den früher gemachten (H. Grube), was auf die Berechnung der Eigenschwingungen der Valenzelektronen, sowie auf den Anschluß der Berechnung des K an die beobachteten Werte nur sehr geringen Einfluß hat.

beiden einzigen willkürlichen Konstanten der Beziehung 7 ν_1 und ν_2 sind also aus Beobachtungen mit zwei verschiedenen Lichtfrequenzen ν und ν' und den entsprechenden Werten C_ν und $C_{\nu'}$ abzuleiten.

Zur Abkürzung setzend:

$$\left.\begin{aligned} N^2 &= (\nu^2-\nu'^2)\,\frac{p_1+p_2+C_\nu\nu^2+C_{\nu'}\nu'^2}{p_2(C_\nu-C_{\nu'})-C_\nu C_{\nu'}(\nu^2-\nu'^2)}-\nu^2\nu'^2 \\ M &= \frac{1}{2}\left\{\nu^2+\nu'^2-\frac{(C_\nu+C_{\nu'})(\nu^2-\nu'^2)}{p_2(C_\nu-C_{\nu'})-C_\nu C_{\nu'}(\nu^2-\nu'^2)}\right\} \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

erhält man:

$$\nu_1^2 = M+\sqrt{M^2+N^2}, \quad (10)$$

$$\nu_2^2 = \frac{-p_2}{C_\nu-\frac{p_1}{\nu_1^2-\nu^2}}+\nu^2 = \frac{-p_2}{C_{\nu'}-\frac{p_1}{\nu_1^2-\nu'^2}}+\nu'^2. \quad (10a)$$

Mit Hilfe dieser Beziehungen sind die Werte der folgenden Tabelle X, in die auch die Summe der Ordn.-Zahlen $p=p_1+p_2$ aufgenommen sind, berechnet. Der Anschluß zwischen Beobachtung und Rechnung, über den Fig. 2 nach Tabelle IX einen Überblick gibt (für eine Auswahl), ist so gut, wie man nur verlangen kann; die Abweichungen bleiben durchaus innerhalb der Genauigkeitsgrenzen, liegen in der Mehrzahl der Fälle unter 1 Prom. und steigen nur in Ausnahmefällen, in denen die Unsicherheit der Bestimmungen besonders groß ist, bis 5 Prom., z. B. beim Li_2SO_4; für die schwach dispergierenden Salze sind die Berechnungen überhaupt am unsichersten.

Da die Dispersion (wie auch die Refraktion) mit abnehmender Schwingungszahl wächst, so zeigt die Tabelle X deutlich, wie viel größer der Anteil eines halbfreien Valenzelektrons an ersterer ist, als der der gebundenen Elektronen. Die Werte von ν_2^2 liegen in der Mehrzahl der Fälle (11 von 17) um 100 herum (zwischen 90 und 114), während ν_1^2 zwischen 2 und 8 liegt.

Besonders niedrige Werte von ν_2^2 haben Salze mit zusammengesetzten Ionen, bei denen

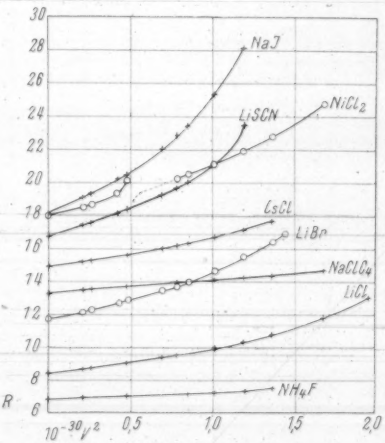


Fig. 2.

man eine lockere Verbindung der Atome annehmen darf (NH_4-Kation, SCN-, $C_2H_3O_2$-Anion). Die Li-Salze haben etwas kleineres ν_2^2 als der

Tabelle X.

Ordnungszahlen p und Quadrate der Eigenschwingungszahlen der halbfreien und gebundenen Elektronen ν_1 und ν_2.

	1. NH_4F	2. Li_2SO_4	3. $NaClO_4$	4. $LiClO_3$	5. $NaClO_3$	6. $LiC_2H_3O_2$	7. $LiCl$	8. $NaCl$	9. $NiCl_2$
p	20	54	60	44	52	34	20	28	62
$10^{-30}\,\nu_1^2$ sec^{-2}	7,98	6,15	5,91	4,514	4,367	3,786	3,845	3,862	3,852
$10^{-30}\,\nu_2^2$ sec^{-2}	64,62	100,42	90,36	78,35	91,60	56,43	73,98	94,47	102,06
$10^{10}\,\lambda_1^2$ cm^2	1,124	1,463	1,522	1,994	2,061	2,377	2,341	2,331	2,336
$10^2\,(R_\nu^{0'}-R_D^{0'})$ [1]	102	129	164	228	236	300	302	312	—

	10. $MnCl_2$	11. $CsCl$	12. $LiBr$	13. $RbBr$	14. TlF	15. $Pb(C_2H_3O_2)_2$	16. $LiSCN$	17. NaJ
p	59	72	38	72	90	144	32	64
$10^{-30}\,\nu_1^2$	3,848	3,677	2,986	2,922	2,817	2,720	2,550	2,118
$10^{-30}\,\nu_2^2$	91,00	110,19	95,65	174,06	239,3	93,55	46,98	96,44
$10^{10}\,\lambda_1^2$	2,339	2,448	3,028	3,152	3,195	3,309	3,530	4,249
$10^2\,(R_\nu^{0'}-R_D^{0'})$	319	373	586	585	633	781	846	1205

[1] Für 1 Äquivalent.

Durchschnitt, *Rb*-, *Cs*-, *Tl*-Salze etwas größeres; die größere Kernladung scheint also festere Bindung der Elektronen zu bedingen. Beim Bleiacetat wird wohl die festere Bindung im Kation durch die lockere im Anion ausgeglichen.

Der in Vergleichung mit NH_4F sehr kleine Wert bei ν_1^2 bei TlF läßt das Auftreten eines besonderen Umstandes, vielleicht von Komplexionen vermuten.

Eine andere Besonderheit tritt beim $NiCl_2$ auf; wie die Zahlen der Tabelle IX, besonders deutlich aber die graphische Darstellung (Fig. 2)

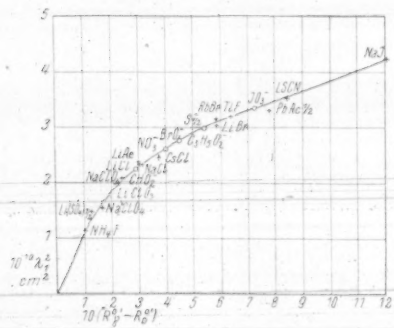


Fig. 3.

zeigen, ist die Dispersion gegen das violette Ende des sichtbaren Spektrums hin anomal; hier tritt also ein Absorptionsstreifen von geringer Breite auf. Während der Dispersionsverlauf oberhalb und unterhalb dieses Gebietes durch die Gleichung (7) sich gut darstellen läßt, bedarf diese, um auch das Absorptionsgebiet zu umfassen, noch eines Zusatzgliedes mit einer dritten Frequenz ν_3, die sich aus den Beobachtungen in diesem Gebiete annähernd berechnen läßt, während diese Beobachtungen für die Berechnung von ν_1 und ν_2 ausgeschaltet werden mußten; die vollständige, der Gleichung (8) entsprechende Formel lautet also:

$$C_\nu^2 = \frac{p_1}{\nu_1^2 - \nu^2} + \frac{p_2}{\nu_2^2 - \nu^2} + \frac{p_3}{\nu_3^2 - \nu^2}.$$

Es ergibt sich:

$$p_3 = 9{,}20 \cdot 10^{-4}; \quad \nu_3^2 = 0{,}497 \cdot 10^{30}\,\mathrm{sec}^{-2};$$
$$\lambda_3 = 425{,}5\ \mu\mu.$$

Man geht wohl nicht fehl, wenn man diese Anomalie, der wohl auch die schwache grüne Farbe des $NiCl_2$ zuzuschreiben ist, auf die Bildung von Komplexionen in äußerst geringer Konzentration (wie der kleine Wert von p_3 zeigt, nur etwa $^1/_{1000}$ Mol/L.) zurückführt.

16. Ultraviolette und sichtbare Dispersion. Da das Beobachtungsmaterial für die ultraviolette Dispersion noch recht beschränkt, und seine Erweiterung zeitraubend und schwierig ist, so verlohnt sich die Erörterung der Frage, ob man aus der in viel weiterem Umfang untersuchten sichtbaren Dispersion etwa auch Werte der Eigenfrequenz der Valenzelektronen ableiten kann. Das ist nun in der Tat möglich mit Hilfe empirischer Beziehungen, wie eine graphische Darstellung der Abhängigkeit jener Eigenfrequenzen von der sichtbaren Dispersion erkennen läßt.

Als Maß der letzteren diene der Unterschied der Äquivalentrefraktion bei großer Verdünnung für die Wasserstofflinie H_γ und die D-Linie: $R_\gamma'' - R_D''$, als Maß der ersteren die Quadrate der Wellenlängen λ_1^2, für die Eigenschwingungen der Valenzelektronen, die sich hier besser eignen, als die Schwingungszahlen, weil für $\lambda_1^2 = 0$ auch $R_\gamma'' - R_D'' = 0$ ist, die Kurve also vom Anfangspunkt der Koordinaten ausgeht, wenn λ_1^2 als Funktion von $R_\gamma'' - R_D''$ dargestellt wird. In der Tabelle X sind daher auch die letzteren Werte aufgenommen. Wie Fig. 3 zeigt, schließen sich die durch Kreuze bezeichneten berechneten Werte von λ_1^2 ziemlich gut an einen kontinuierlichen Kurvenzug an, der nun dazu dienen kann für λ_1^2 Näherungswerte auch für andere Salze, für welche die sichtbare Refraktion bekannt ist, zu bestimmen. So ergeben sich für Salze leichter Kationen die folgenden zusammengehörigen Werte von

Tabelle XI.

	$10^3(R_\gamma'' - R_D'')$	$10^{30}\lambda_1^2$	$10^{-30}\nu_1^2$
NO_3 [1]	400	260	(3,46) [1]
BrO_3	447	275	3,27
JO_3	734	335	2,69
CHO_2	290	225	4,00
$C_2H_3O_2$	450	275	3,27
SiF_6 [2]	540	300	(3,00) [2]

Natürlich kann man die Gleichungen (10) und (10a) des vorigen Abschnitts (S. 543) auch auf zwei Lichtarten des sichtbaren Spektrums anwenden, aber die Berechnungen werden dann

1) Dieser Wert kann nur mit Vorbehalt gegeben werden; die Nitrate haben alle jenseits des violetten Endes des sichtbaren Spektrums ein breites Absorptionsgebiet, dessen Einfluß sicher die Dispersion im Sichtbaren vergrößert.

2) Nach Beobachtungen von Kümmel, die wir hier wegen Unstimmigkeiten infolge schneller Änderung der Lösung durch Hydrolyse und CO_2-Aufnahme weglassen. Die Dispersion dürfte aber annähernd richtig sein.

wegen des kleinen Intervalls noch unsicherer, als die vorstehende Interpolation.

Besonders unsicher wird die Berechnung der Eigenschwingungen, (sowie auch die Zurückführung der Refraktion auf lange optische Wellen, vgl. Abschnitt 17) bei den gefärbten Salzen, die im Sichtbaren ein Gebiet anomaler Dispersion haben. Aus diesem Grunde wurde davon ganz abgesehen.

17. Zurückführung der Refraktionswerte für Na-Licht auf lange optische Wellen. Die Feststellungen der beiden letzten Abschnitte erlauben uns, die auf kleine Konzentrationen zurückgeführten Refraktionswerte auch für niedrige optische Schwingungszahlen zu bestimmen, bei welchen die Dispersion verschwindet, d. h. auf Schwingungszahlen, deren Quadrate für die erzielte Genauigkeit zu vernachlässigen sind gegen die Quadrate der kleinsten Elektroneneigenschwingungszahlen. Das trifft zu für Schwingungszahlen, die kleiner sind, als $^1/_{10}$ der roten Wasserstoffstrahlen H_α oder kleiner als $0{,}045 \cdot 10^{15}$ sec^{-1}.

Das sicherste und einfachste Mittel hierfür bietet die Formel (7) S. 542, die für $\nu = 0$ wird

$$R_0^0 = 16{,}28 \left| \frac{p_1}{\nu_1^2} + \frac{p_2}{\nu_2^2} \right| \qquad (7a)$$

indem man darin die Werte ν_1^2 und ν_2^2 aus Tabelle X (Abschnitt 15) einsetzt. Die so errechneten Werte stehen in Tabelle IX (Abschnitt 14) in der letzten Zeile. Aber es genügen für diese Berechnung auch Näherungswerte der beiden Konstanten, die in Tabelle X enthalten sind, und diese sind für Salze mit den Anionen, bei der geringen Abhängigkeit der ν_1 Werte vom Kation leicht durch Analogie zu erhalten. Für andere Anionen kann man die Feststellung des Abschnitts 16 benutzen. Wenn ν_1 bekannt ist, so berechnet sich ν_2^2 nach Formel (7) (S. 542), indem man für R_ν^0 und ν^2 die Werte für Natriumlicht einsetzt.

Endlich gibt es auch noch eine brauchbare Möglichkeit aus zwei Werten der sichtbaren Refraktion für die H_γ und die D-Linie, die Nullrefraktion abzuleiten; denn es gilt, wie die folgende Tabelle XII zeigt, mit einer Annäherung von ca. 10 Proz. die Beziehung

$$\frac{R_D^0 - R_\nu^0}{R_\gamma^0 - R_D} \sim 1 .$$

Für kleinere Dispersionen, als die der Chlorate, kann man ohne merklichen Fehler

$$R_D^0 - R_\nu^0 = R_\gamma^0 - R_D^0$$

setzen; für die Chlorate wird man durch Zufügung des Faktors 1,09 rechts, für Acetate und Chloride der leichteren Kationen des Fak-

Tabelle XII.

Äquivalente Refraktionsunterschiede und ihr Verhältnis.

	NH_4F	$Li_2(SO_4)_{1/2}$	$NaClO_4$	$LiClO_3$	$NaClO_3$	$LiAc$	$LiCl$	$NaCl$	$MnCl_2$	$CsCl$	$LiBr$	$RbBr$	TlF	$Pb(Ac)_2$	$LiSCN$	NaJ
$10^2 (R_\gamma^0 - R_D^0)$	102	129	164	228	236	300	302	312	319	373	386	585	633	781	846	1205
$10^2 (R_D^0 - R_\nu^0)$	88	111	137	248	258	317	311	312	331	350	535	557	605	639	800	1087
$\frac{R_D^0 - R_\nu^0}{R_\gamma^0 - R_D^0}$	0,86	0,86	0,96	1,09	1,09	1,06	1,03	1,09	1,04	0,94	0,93	0,95	0,96	0,82	0,95	0,90
Mittel	0,89			1,09		1,05				0,94			0,91			

Tabelle XIII.

Molrefraktion für kleine Konzentration und kleine optische Frequenz (Nullrefraktion).

	F^-	Cl^-	Br^-	J^-	OH^-	ClO_4^-	ClO_3^-	BrO_3^-	JO_3^-	NO_3^-	ClO_2^-	$C_2H_3O_2^-$	$C_3H_5O_3^-$	SCN^-	SO_4^{--}	
H^+		8,22 — 0,66	3,34 11,56 — 0,76	9,39 17,61 — 0,63	—3,94 4,28 — 0,95		3,78 12,00 — 0,81		9,57 17,79 — 0,73							— 0,75
Li^+		8,42 — 0,46	3,31 11,73 — 0,60	9,24 17,66 — 0,58	—3,80 4,60 — 0,63		3,90 12,32 — 0,49		9,70 18,12 — 0,60	1,85 10,27 — 0,57	0,85 9,27 — 0,51	5,23 13,65 — 0,58		8,35 16,77 — 0,44	— 1,54 13,76 — 0,47	— 0,53
Na^+	(2,82)	8,88	3,45 12,33	9,35 18,24	—3,65 5,23	4,50 13,38	3,92 12,81		(18,52)	1,96 10,84	0,90 9,78	5,35 14,23	9,81 18,69	8,33 17,21	— 1,54 14,69	0
K^+	4,88 — 6,05 2,06	10,93 2,05	3,47 14,40 2,07	9,39 20,32 2,08	—3,68 7,25 2,02			6,92 15,80		1,91 12,84 2,00		5,25 16,18 1,95	9,89 20,82 2,13	8,35 19,28 2,07		+ 2,05
Rb^+	6,33 — 6,07 3,51	12,40	3,31 15,74 3,38	9,18 21,58 3,34	—3,91 8,49 3,26					2,00 14,40 3,56					— 1,50 21,80 3,56	3,15
Cs^+		14,92 6,04	3,43 18,35 6,02							1,99 16,91 6,07						6,04
NH_4^+	6,83 — 6,08 4,01	12,91 4,03	3,43 16,34			4,39 17,30 3,92						5,32 18,23 4,00		8,25 21,16 3,95		3,90
Ag^+	7,06 — 6,06 4,24	(13,10)								1,93 15,03 4,19						4,22
Tl^+	11,98 — 6,03 9,13	(18,01)													— 1,58 32,86 9,09	9,11
Be^{++}		15,62 — 1,07								2,18 19,98 — 0,85						— 0,96
Mg^{++}		15,86 — 0,95	3,44 22,71 — 0,98				3,90 23,65 — 0,97			1,89 19,64 — 1,02	0,92 17,70 — 0,93	5,41 26,68 — 0,89				— 0,95
Ca^{++}		(18,08)					3,93 25,93 0,15			1,89 21,84 0,08	0,93 19,93 0,19					+ 0,15
Sr^{++}		19,00 0,62					3,89 26,78 0,58	6,98 29,82 — 0,89		1,97 22,94 0,03	0,96 20,92 0,68	5,36 29,75 0,65	9,83 37,74 0,18			0,63
Ba^{++}		21,30 1,77	3,56 28,41 1,88				4,05 29,40 1,89				1,09 23,48 1,96	5,45 32,20 1,87				1,85
Zn^{++}		(17,70)					4,04 25,78 + 0,08			1,93 21,55 — 0,06	0,90 19,50 — 0,03		9,79 40,87 1,75			— 0,03
Cd^{++}		19,72 0,98	3,41 26,53 0,94				4,00 27,72 1,05			1,93 23,58 0,95						+ 0,98
Pb^{++}		(25,98)						6,83 31,33 — 0,13		1,95 29,88 4,10		5,36 36,69 4,12				4,11
Mn^{++}		18,66 0,45	3,39 25,43 0,39							1,85 22,36 0,34						0,39
Ni^{++}		18,01 0,13	3,40 24,81 0,08				3,94 25,88 0,13			2,02 22,05 0,19						0,135
Al^{+++}		23,69 — 0,98								1,87 29,31 — 1,07						— 1,025
	— 6,05	0	+ 3,40	+ 9,31	— 3,80	+ 4,445	3,94	6,91	9,64	1,945	0,935	5,34	9,33	8,82	— 1,54	

tors 1,05, für Chloride der schwereren Kationen und Bromide des Faktors 0,94, für stärker dispergierende Salze des Faktors 0,91, keinen merklichen Fehler in der Zurückführung begehen. Für andere Dispersionen ist der Faktor leicht aus den vorstehenden Werten zu bestimmen.

In dieser Weise sind die in Tabelle XIII zusammengestellten Werte der Nullrefraktion (für kleine Konzentrationen und kleine optische Frequenzen) ermittelt.

In dieser Tabelle sind in die vertikalen Zwischenspalten auch noch aufgenommen die Unterschiede der verschiedenen Anionen gegen Cl^- bei gleichem Kation und in die horizontalen Zwischenzeilen die Unterschiede der verschiedenen Kationen gegen Na^+ bei gleichem Anion. Wenn das Gesetz von der Additivität der Ioneneigenschaften für die Nullrefraktionen gilt, sollten die in einer Horizontalreihe, sowie die in einer Vertikalreihe stehenden Zahlen konstant sein.

Die Vergleichung mit den rechts und unten in der Tabelle stehenden Mittelwerten zeigt, daß das ziemlich zutrifft; die Abweichungen überschreiten nicht die Bestimmungsfehler, die durch die Unsicherheiten der doppelten Extrapolation (auf kleine Konzentration und kleine Schwingungszahlen) zum Teil nicht unwesentlich vermehrt sind.

Na^+ und Cl^- wurden als Vergleichsionen gewählt, weil für sie die ausgedehntesten Reihen vorliegen; die wenigen Lücken wurden der besseren Übersicht halber mit Hilfe der Mittelwerte der Unterschiede ausgefüllt; die betreffenden nicht aus Beobachtungen unmittelbar abgeleiteten Werte sind geklammert.

18. Die Verteilung der Molrefraktion auf die einzelnen Ionen. Scheinbare und wahre Refraktion der Ionen im Wasser. Von besonderem Interesse ist es, die Werte der Nullrefraktion für die einzelnen Ionen zu kennen. Ein früherer Zerlegungsversuch (Heydweiller (13)) war nur ein Notbehelf in Ermangelung von etwas Besserem und kann nicht aufrecht erhalten werden. Das Bessere haben vor kurzem die Herren Fajans und Joos (25) geliefert. Sie zeigen, wie man an der Hand des periodischen Systems und der neueren Anschauungen über die Konstitution der Atome durch Vergleichung der Refraktion einerseits der Alkalikationen und andererseits der Halogenanionen mit der der zwischenstehenden Edelgase zu gewissen Ungleichheitsbedingungen gelangt, die dazu dienen können, Grenzwerte für die Refraktion der genannten Ionen zu bestimmen und aus diesen Näherungswerte abzuleiten. Die von Fajans und Joos abgeleiteten Grenzwerte lassen aber noch einen ziemlichen Spielraum und damit eine Unsicherheit, die sie durch weitere Überlegungen und Zusammenhänge abschwächen.

Wir nehmen denselben Ausgangspunkt, verfolgen aber einen etwas anderen Weg, der zu größerer Bestimmtheit, aber auch etwas abweichenden Ergebnissen führt.

Die Ungleichungen von Fajans und Joos lauten für die Refraktion der Anionen R^- und Kationen R^+ vom Edelgasbau (R^e Refraktion der Edelgase von der gleichen Ordnung):

$$\frac{R^{--}}{R^-} > \frac{R^-}{R^e} > \frac{R^e}{R^+} > \frac{R^+}{R^{++}} > \cdots \quad (11)$$

in leicht verständlicher Bezeichnung und

$$\frac{R_1^e}{R_1^+} > \frac{R_2^e}{R_2^+} > \frac{R_3^e}{R_3^+} > \cdots \quad (12)$$

worin der Zahlenindex die Reihenfolge der Ordnungszahlen angibt also 1 He und Li^+, 2 Ne uhd Na^+ usf.

Sie werden damit begründet, daß der Zuwachs der Kernladungen um eine Einheit, wie er beim Übergang vom Halogenion zum Edelgas und von letzterem zum Alkaliion statthat, eine um so kleinere Änderung der Eigenschaften bewirken muß, je größer die vorhandene Kernladung, je höher also die Ordnungszahl der betr. Glieder im periodischen System ist.

Aus vorstehenden Ungleichungen (12) ergeben sich unmittelbar die weiteren

$$\frac{R_1^+}{R_1^e} < \frac{R_2^+ - R_1^+}{R_2^e - R_1^e} < \frac{R_2^+}{R_2^e} \quad (12a)$$

und die analogen mit anderen Ordnungszahlen. Hierin sind nun bekannt die Edelgasrefraktionen und ihre Unterschiede (C. u. M. Cuthbertson (24)) und aus Tabelle XIII (Mittelwerte) die von der Zerlegung unabhängigen Unterschiede $R_2^+ - R_1^+$ der Kationenrefraktionen. Somit können sie dazu dienen, für die letzteren selbst obere und untere Grenzwerte abzuleiten, für die Endglieder der Reihe allerdings nur obere, bzw. nur untere Grenzwerte.

Die Messungen von C. u. M. Cuthbertson (24) ergeben für die Edelgase folgende Werte der Nullrefraktion:

$$R_0^{He} = 0{,}518; \quad R_0^{Ne} = 0{,}995; \quad R_0^{A} = 4{,}14;$$
$$R_0^{Kr} = 6{,}26; \quad R_0^{Xe} = 10{,}18$$

und die Tabelle XIII liefert für die Unterschiede der Nullrefraktionen der Alkalikationen folgende Mittelwerte (denen die wahrscheinlichen Fehler zugefügt sind):

$$R_0^{K+} - R_0^{Na+} = 2{,}04 \pm 0{,}03;$$
$$R_0^{Rb+} - R_0^{Na+} = 3{,}43 \pm 0{,}05;$$
$$R_0^{Cs+} - R_0^{Na+} = 6{,}04 \pm 0{,}02.$$

Von Li^+ wollen wir vorerst absehen.

Durch verschiedene Kombination der Ordnungszahlen z. B. 5 mit 4, 3 oder 2 usw. erhält man aus (12a) für R_0^{Cs+} drei untere Grenzwerte für R_0^{Rb+} zwei untere und einen oberen, für R^{K+} einen unteren und zwei obere, für R_0^{Na} drei obere. Nun weichen die einzelnen Werte für dieselbe Grenze nur um wenige Tausendstel voneinander ab, so daß wir uns mit der Mitteilung der Mittelwerte begnügen können. Diese sind folgende:

$$R_0^{Cs+} > 6{,}71,$$
$$4{,}12 > R_0^{Rb+} > 4{,}09,$$
$$2{,}73 > R_0^{K+} > 2{,}685,$$
$$0{,}649 > R_0^{Na+}.$$

Die beiden Grenzen liegen, wie man sieht, für R_0^{Rb+} und R_0^{K+} so nahe zusammen, daß für die Wahl der Werte nur ein geringer Spielraum bleibt, und die letzteren sind weiter noch dadurch bestimmt, daß ihre Unterschiede die vorstehend angeführten Beträge haben müssen. Nun entspricht aber der obige Unterschied $R_0^{Cs+} - R_0^{Na+} = 6.04 \pm 0.02$ innerhalb seiner Genauigkeitsgrenzen dem Unterschiede zwischen der unteren Grenze von R_0^{Cs+} und der oberen von R_0^{Na+} nämlich 6,061. Daraus folgt erstens, daß die Werte von R_0^{Cs+} und R_0^{Na+} innerhalb der Bestimmungsfehler mit ihren Grenzwerten zusammenfallen und zweitens, daß der für R_0^{Na+} unter der Voraussetzung der Unveränderlichkeit der Wasserrefraktion abgeleitete Wert seiner wahren Refraktion entspricht; denn ein größeres R_0^{Na+} ist mit der letzten der obigen Ungleichungen nicht vereinbar. Sollte eine Wasserkontraktion durch eines der obigen Alkalikationen bewirkt werden, so müßte sie es von allen und zwar um so stärker, je höher die Ordnungszahl und das Atomvolumen, was ausgeschlossen ist.

Anders verhält es sich mit Li^+. Aus dem Unterschied der Tabelle XIII für $R_0^{Na+} - R_0^{Li+} = 0{,}53$ errechnet sich ein unterer Grenzwert für $R_0^{Na+} > 0{,}575$, der beträchtlich kleiner ist, als der obere Grenzwert, was schon auf ein anderes Verhalten des Li^+ hindeutet.

Legen wir jetzt zunächst die Refraktionswerte für die übrigen Alkalikationen fest, so daß den obigen Grenzbedingungen genügt wird und zugleich die festgelegten Unterschiede herauskommen. Das geschieht durch folgende Werte:

$$R_0^{Cs+} = 6{,}71;\quad R_0^{Rb+} = 4{,}10_5;\quad R_0^{K+} = 2{,}71;$$
$$R_0^{Na+} = 0{,}65.$$

Mit dem Wert von R_0^{Na+} läßt sich ein oberer Grenzwert von R_0^{Li+} berechnen; denn es muß sein

$$\frac{R_0^{Na+} - R_0^{Li+}}{R_0^{Ne} - R_0^{He}} > \frac{R_0^{Na+}}{R_0^{Ne}} > \frac{R_0^{Li+}}{R_0^{He}},$$

die beiden Vergleichungen ergeben identisch

$$R_0^{Li+} < 0{,}338_4.$$

Als untere Grenze läßt sich der aus dem Refrakt.-Unterschied der Tabelle XIII

$$R_0^{Na+} - R_0^{Li+} = 0{,}53$$

folgende Wert 0,12 angeben.

Der Spielraum zwischen den beiden Grenzen ist noch beträchtlich. Beachten wir aber das Verhältnis $\frac{R_0^e}{R_0^+}$, das sich ergibt für:

$$Xe/Cs^+ \quad Kr/Rb^+ \quad A/K^+ \quad Ne/Na^+ \quad He/Li^+$$
$$\frac{R_0^e}{R_0^+} = 1{,}517, \quad 1{,}525, \quad 1{,}528, \quad 1{,}531, \quad 1{,}551,$$

wenn man für Li^+ den oberen Grenzwert der Refraktion einsetzt, so zeigt dieser Verlauf, daß, obwohl ein stärkerer Anstieg des Verhältnisses vom vorletzten zum letzten Glied der Reihe zu erwarten ist, die wahre Refraktion von Li^+ nicht viel kleiner sein wird, als 0,33, also um etwa 0,2 größer ist, als die scheinbare; und eine Wasserkontraktion in diesem Betrage eintritt.

Wir können weiter feststellen, daß das Verhältnis zwischen der Refraktion der Alkalikationen und der benachbarten Edelgase bis auf einige Prozente konstant ist und etwa $^2/_3$ beträgt.

Beim Übergang zur folgenden Gruppe der zweiwertigen Kationen kommen wir auf noch unsichereren Boden. Denn für diese ist, mit Ausnahme vielleicht des Ba^{++}, wie Fajans und Joos zeigten, eine beträchtliche Wasserkontraktion anzunehmen, sodann haben wir hier die scheinbaren Refraktionen, als meist sehr kleine Unterschiede der Mol- und der Anionenrefraktion mit relativ viel größeren Beobachtungsfehlern behaftet. Wir sind also ganz auf die Analogien nach Fajans und Joos angewiesen.

Setzen wir mit diesen die wahre Refraktion von Ba^{++} gleich der scheinbaren, also $R_0^{B++} = 5{,}00$ nach Tabelle XIII, so folgt daraus:

$$\frac{R_0^{Xe}}{R_0^{Ba++}} = 2{,}036 \text{ und } \frac{R_0^{Cs+}}{R_0^{Ba++}} = 1.355,$$

d. h. die Refraktion der zweiwertigen Kationen der zweiten Gruppe würde annähernd $\frac{3}{4}$ von der Refraktion der einwertigen Kationen der ersten, und $\frac{1}{2}$ von der Refraktion der Edelgase sein.

Nehmen wir nun weiter für das Verhältnis der ersteren einen ähnlichen Anstieg in der Reihe an, wie für das der letzteren, so ergeben sich die folgenden den Fajans-Joosschen Un-

gleichungen genügenden hypothetischen wahren Refraktionswerte, für die eine weitere Kontrolle zurzeit nicht möglich ist.

$$R_0^{Ba++} = 5{,}00; \quad R_0^{Sr++} = 3{,}02_5;$$
$$R_0^{Ca++} = 1{,}97; \quad R_0^{Mg++} = 0{,}46_5;$$
$$R_0^{Be++} = 0{,}23_7.$$

Der letzte Wert ist der unsicherste von allen.

Die scheinbare Ionenrefraktion im Wasser andererseits läßt sich für alle in Tabelle XIII enthaltenen Kationen und Anionen aus den Molrefraktionen und den Alkalikationenrefraktionen auf S. 548 ableiten. Eine Zusammenstellung dieser Werte mit den wahren Refraktionswerten, soweit hier Angaben möglich sind, gibt Tabelle XIV, wobei die wegen der Wasserkontraktion unsicheren Werte geklammert sind; für $NH+$, $Ag+$, $Tl+$ haben wir letztere, wie für die meisten Alkalikationen gleich Null angenommen; und das Verhältnis der wahren Refraktion der dreiwertigen Kationen der dritten Gruppe zu der der zweiwertigen der zweiten Gruppe zu $\frac{4}{3}$ annähernd. Für $Cd++$ wurde die Wasserkontraktion etwas kleiner, als für $Sr++$ angesetzt.

Als Unterschiede der Mol- und der Kationrefraktion ergibt sich ferner:

$$R_0^{Cl-} = R_0^{KCl} - R_0^{K+} = 10{,}93 - 2{,}71 = 8{,}22$$

und

$$R_0^{Br-} = R_0^{KBr} - R_0^{K+} = 15{,}70 - 4{,}10 = 11{,}60$$

für die scheinbare Refraktion der Anionen, die wir der wahren gleichsetzen. Der Unterschied

$$R_0^{Br-} - R_0^{Cl-} = 3{,}38$$

entspricht nahezu dem Mittelwert $3{,}40_5$ der Tabelle XIII.

Dieselbe ergibt die Unterschiede der Refraktion:

$R_0^{J-} - R_0^{Cl-} = 9{,}31$ und $R_0^{F-} - R_0^{Cl-} = -6{,}05$, woraus mit vorstehendem Wert für $R_0^{Cl-} = 8{,}22$ folgt:

$$R_0^{J-} = 17{,}53 \text{ und } R_0^{F-} = 2\,17.$$

Diese scheinbaren Refraktionswerte setzen wir für $Cl-$, $Br-$, $J-$ gleich den wahren. Für $F-$ müssen wir die Frage offen lassen. Andererseits kann man aber die obigen Überlegungen und Berechnungen für die Alkalikationen (S. 541—542) auch auf die Halogenanionen anwenden, die ja ebenfalls Edelgasatombau haben sollen. Hier ergeben sich aber Widersprüche.

Die in derselben Weise, wie oben abgeleiteten Grenzwerte sind folgende:

$$17{,}04;\ 15{,}70;\ 15{,}38 > R_0^{J-},$$
$$11{,}22;\ 10{,}01 > R_0^{B-} > 9{,}45,$$
$$7{,}96 > R_0^{Cl-} > 6{,}62.$$

Tabelle XIV.

1. Auf ein Äquivalent bezogene Unterschiede der Nullrefraktion der Kationen gegen $Na+$, der Anionen gegen $Cl-$.
2. Scheinbare Nullrefraktion der Ionen im Wasser.
3. Wahre Nullrefraktion der Ionen. Die geklammerten Werte sind nur geschätzt.

	1	2	3		1	2	3		1	2	3		1	2
$H+$	− 0,74	− 0,09	—	$Fe++$	− 0,96	− 0,62	(0,23)	$Al+++$	− 1,03	− 1,14	(0,37)	$F-$	− 6,05	2,17	—	$OH-$	− 3,80	4,42
$Li+$	− 0,53	+ 0,12	(0,33)	$Mg++$	− 0,95	− 0,60	(0,46$_5$)	$Sc+++$	—	—	(1,56)	$Cl-$	0	8,22	8,22	ClO_4-	+ 4,41	12,66
$Na+$	0	0,65	0,65	$Ca++$	+ 0,15	+ 1,60	(1,97)	$Y+++$	—	—	(2,41)	$Br-$	+ 3,38	11,60	11,60	ClO_3-	+ 3,94	12,16
$K+$	+ 2,06	2,71	2,71	$Sr++$	+ 0,63	+ 2,56	(3,02$_5$)	$La+++$	+ 0,06	+ 2,15	(4,00)	$J-$	+ 9,31	17,53	17,53	BrO_3-	+ 6,91	15,13
$Rb+$	+ 3,45	4,10	4,10	$Be++$	+ 1,85	+ 5,00	5,00									IO_3-	+ 9,64	17,86
$Cs+$	+ 6,06	6,71	6,71	$Zn++$	− 0,03	+ 1,24	—	$In+++$	− 0,12	+ 1,59	(2,93)					NO_3-	+ 1,94	10,16
NH_4+	+ 4,00	4,65	4,65	$Cd++$	− 0,98	+ 3,26	(3,65)	$Sm+++$	+ 3,10	—	—					CHO_2-	+ 0,94	9,16
$Ag+$	+ 4,22	4,87	4,87	$Pb++$	+ 4,11	+ 9,52	—	$Su+++$	0 2	+ 1,8	—					$C_2H_3O_2-$	+ 5,34	13,56
$Tl+$	+ 9,08	9,73	9,73	$Mn++$	+ 0,39	+ 2,08	—	$Tb++++$	+ 0,42	+ 4,28	—					$C_3H_5O_2-$	+ 9,83	18,05
				$Ni++$	+ 0,14	+ 1,57	—									$SCN-$	+ 8,23	16,54
				$Hg++$	+ 1,18	+ 3,66	—									SO_4-	− 1,54	13,36

1) sehr unsicher wegen Hydrolyse.

Die mit den verschiedenen Refraktionsunterschieden berechneten Grenzwerte weichen im Gegensatz zu denen der Kationen beträchtlich voneinander ab, entsprechen nicht den durch Tabelle XIII festgelegten Unterschieden, und die oberen Grenzwerte sind alle kleiner, als die aus jenen sich ergebenden obigen Refraktionswerte. Durch Annahme einer Wasserdeformation ist diese Unstimmigkeit nicht zu beseitigen. Vielmehr beruht sie nach unserer Auffassung auf der Abweichung der Halogenionen vom Edelgasatombau, bedingt durch die lose gebundenen Valenzelektronen, die nicht in den engeren Atombau eintreten, und bildet sonach eine neue Stütze für diese Anschauung.

Für diese spricht auch noch folgende Feststellung. Bilden wir mit den oben mit Hilfe von Tabelle XIII bestimmten Refraktionswerten der Halogenionen die Verhältnisse R_0^-/R_0^e, so erhalten wir für:

	J^-/Xe	Br^-/Kr	Cl^-/Ar	F^-/Ne
$\frac{R_0^-}{R_0^e} =$	1,73	1,85	1,98$_5$	2,18

also abweichend von den entsprechenden Verhältnissen der Kationen (S. 548) ein starkes Anwachsen mit abnehmender Ordnungszahl.

Zieht man aber von der Refraktion der Halogenionen die Refraktion des Valenzelektrons ab, die sich aus deren Eigenfrequenzen ν_1 ergibt:

$$R_0^e = \frac{16{,}28}{\nu_1^2},$$

so erhält man die Null-Refraktionswerte der neutralen Halogenatome:

$$\begin{aligned} R_0^- - R_0^e &= 17{,}53 - 7{,}68 = 9{,}85 \text{ für } J, \\ &\quad 11{,}60 - 5{,}44 = 6{,}16 \;\; „ \;\; Br, \\ &\quad 8{,}22 - 4{,}22 = 4{,}00 \;\; „ \;\; Cl, \\ &\quad 2{,}17 - 2{,}04 = 0{,}13 \;\; „ \;\; F, \end{aligned}$$

die alle kleiner sind, als die entsprechenden Werte für die Edelgasatome, was der um 1 geringeren Elektronenzahl entspricht. Bei J, Br, Cl betragen die Unterschiede nur einige Prozente.

Der viel größere Unterschied zwischen F und Ne läßt auf ein anderes Verhalten des Fluors schließen, vielleicht auf eine Wasserkontraktion, für die sich noch ein anderer Umstand anführen läßt (vgl. Abschn. 19).

Im übrigen sei hier noch auf die Ausführungen im Abschnitt 24 über die Cuthbertsonsche Regel verwiesen.

19. Die optische Refraktion der festen und gelösten Salze. Eigene Versuche über die optische Refraktion fester Salze haben wir nicht angestellt; für die Vergleichung der Refraktion fester und gelöster Salze sind wir daher bezüglich der ersteren auf Versuche anderer Beobachter angewiesen. Diese kranken zum großen Teil an dem Umstande, daß die Beobachter der Lichtbrechung es unterlassen haben, die Dichte ihres Materials zu bestimmen. Diese ist aber nach den bekannten Versuchen von Spring und von Kahlbaum keine eindeutige Funktion des Materials und seiner chemischen Zusammensetzung, sondern auch noch von Herstellung, Behandlung und Bearbeitung abhängig, wodurch zum Teil jedenfalls die beträchtlichen Unterschiede in den Angaben verschiedener Beobachter für die Dichten desselben Materials zu erklären sind.

Eine rühmliche Ausnahme von der erwähnten Unterlassung bilden die Bestimmungen von Spangenberg (35) an den Alkali-Halogensalzen, da er wenigstens für einen großen Teil die Dichtebestimmung am eigenen Material ausgeführt hat. Eine Vergleichung der von ihm erhaltenen Refraktionswerte mit den unsrigen an gelösten Salzen haben bereits Fajans und Joos (25), (S. 545 und Tabelle I) durchgeführt; auf die bemerkenswerten Ergebnisse dieser Vergleichung sei hier verwiesen.

Wir heben nur zwei davon hervor. Zunächst die schon oben (Abschn. 12) erwähnte Tatsache, daß in den weitaus meisten Fällen die Refraktion des festen Salzes kleiner ist, als die des gelösten. Bei Spangenberg sind die Fluoride von K, Rb, Cs die einzigen Ausnahmen und auch diese würden verschwinden, wenn wir dem F^- eine kleine Wasserkontraktion zuschrieben, worauf auch die Vergleichung der Atomrefraktion von F und Ne (siehe Abschn. 18) hindeutete.

An zweiter Stelle ist für uns von Bedeutung, daß die Dispersion der Salze beim Übergang aus dem gelösten in den festen Zustand weit stärker verkleinert wird, als die Refraktion, um 25 Proz. gegen etwa 1 Proz. bei den Bromiden und Jodiden. Das steht offenbar im Zusammenhang damit, daß der Anteil der Valenzelektronen an der Dispersion weit größer ist, als der an der Refraktion, 96—98 Proz. gegen 38—60 Proz. (nach Tabelle X, S. 543) bei den Halogensalzen, und läßt darauf schließen, daß das Valenzelektron in dem gegen das Ion stärkeren Felde der Molekel eine Verfestigung erfährt. Damit ist in bester Übereinstimmung, daß die Änderung der Refraktion der festen Molekel gegen das gelöste Ion umso größer ist, je schwächer das Valenzelektron mit dem Anion verbunden, je kleiner also seine Eigenfrequenz ist. Sie steigt bei den Halogensalzen, wie aus der Zusammenstellung von Fajans und Joos hervorgeht, regelmäßig von F^- zum J^- an.

Es sei hier ohne näheres Eingehen noch auf eine Vergleichung der elektrischen mit der optischen Refraktion fester Salze verwiesen, aus

der hervorgeht, daß die erstere im Mittel etwa das Doppelte der letzteren beträgt (Heydweiller (13)).

20. Einfluß ultraroter Eigenschwingungen auf die optische Nullrefraktion. Für die Beurteilung der Frage, ob und wie weit ultrarote Eigenschwingungen die oben (Abschn. 17) ermittelten Werte der Nullrefraktion beeinflussen, haben wir zurzeit leider sehr wenig Anhaltspunkte. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß die aus den bekannten Untersuchungen von H. Rubens über die ultravioletten Eigenschwingungen fester Salze bekannten Werte einen für unsere Genauigkeit in Betracht kommenden Einfluß kaum haben dürften. Aber das Gebiet von ultraroten Eigenschwingungen höherer Frequenz ist noch so gut wie unbekannt. M. Born und W. Heisenberg (23) haben schnellere Eigenschwingungen für die Alkalihalogensalze theoretisch berechnet, die allenfalls von Einfluß sein könnten, aber noch des experimentellen Nachweises bedürfen; wir müssen diese Frage der Zukunft zur Beantwortung überlassen.

II. B. Die magneto-optische Drehung.

21. Neubestimmungen der magneto-optischen Drehung in Salzlösungen sind verhältnismäßig nur wenige ausgeführt worden (Betche (1), Heydweiller (11)). Die Genauigkeit der verfügbaren Mittel reichte leider nicht aus für die sehr wünschenswerte Untersuchung verdünnterer Lösungen (unter einfach normal). Es waren Vorbereitungen getroffen die Beobachtungen auf solche, sowie auf andere Lichtarten als Na-Licht, auszudehnen. Zur Ausführung kam es leider nicht mehr.

Um den folgenden Betrachtungen eine breitere Grundlage zu geben, wurden daher noch ältere Messungen von Jahn, Schönrock und Perkin herangezogen.

Leider lassen alle diese Versuche keinen sicheren Schluß über die Abhängigkeit der „molekularen" Drehung von der Konzentration zu, die ähnlich, wie die der Refraktion wechselt, so daß eine Extrapolation auf unendliche Verdünnung meist nicht möglich ist; es scheint, daß die Drehung, wie die der Refraktion im allgemeinen bei einer gewissen Konzentration ein Maximum erreicht und sowohl nach größeren, wie nach kleineren Konzentrationen abfällt. Die im folgenden benutzten Mittelwerte aus Beobachtungen an Konzentrationen meist zwischen etwa 1- und 4fach normalen Lösungen werden daher größer sein, als die für große Verdünnungen, worauf wir noch zurückkommen.

Ebensowenig ist es möglich, aus den vorliegenden Beobachtungen, die fast nur für die D-Linie ausgeführt sind, einen Schluß auf die Drehung für lange optische Wellen zu ziehen.

Vergleicht man die „äquivalente" Drehung für mittlere Konzentrationen mit der Dispersion, so findet man einen weitgehenden Parallelismus. Beiden ist gemeinsam die geringe Abhängigkeit von der Konzentration und dem Kation und die starke Abhängigkeit vom Anion, die sich bei beiden in derselben Weise äußert, so daß die Anionen nach der Größe der Drehung geordnet dieselbe Reihenfolge ergeben, wie nach der Größe der Refraktion.

Dieser Parallelismus findet in der Theorie von Drude seinen Ausdruck, denn diese liefert für die molekulare Drehung den Ausdruck:

$$m_\omega = \frac{Ne}{M_0 \omega_0} \frac{e^2}{\mu^2} \frac{1}{2\pi\lambda^2 n_1} \left\{ \frac{p_1}{(\nu_1^2 - \nu^2)^2} + \frac{p_2}{(\nu_2^2 - \nu^2)^2} \right\} \qquad (13)$$

unter Benutzung der Bezeichnungen auf S. 542 und weiter setzend

$M_0 = 18{,}02$ gleich dem Molekulargewicht des Wassers,

λ gleich der Wellenlänge der benutzten Lichtart (Na-Licht),

$n_1 = \sqrt{\frac{1 + 2m R_D/1000}{1 - m R_D/1000}}$ gleich dem Brechungsexponenten, den der gelöste Körper in Gasform in gleicher Konzentration wie in Lösung haben würde. (Hier genügen Näherungswerte, bei denen die Wasserkontraktion nicht in Betracht kommt.)

Unter Einführung der oben (S. 537 ff. und 542) angeführten Zahlenwerte und der Abkürzung

$$C_\omega = \frac{p_1}{(\nu_1^2 - \nu^2)^2} + \frac{p_2}{(\nu_2^2 - \nu^2)^2}, \qquad (14)$$

ergibt sich weiter

$$C_\omega = 1{,}842 \cdot 10^{-2} n_1 m_\omega. \qquad (14a)$$

Die Vergleichung mit Gleichungen (7), (8) S. 542 macht den Parallelismus zwischen R_ν und m_ω deutlich und zugleich ersichtlich, daß man aus den Beobachtungen der magnetooptischen Drehung gleichfalls zu Werten für die Eigenfrequenzen der Elektronen gelangen kann.

Würden auch Bestimmungen der Rotationsdispersion vorliegen, so würden die Beziehungen (14) und (14a) für verschiedene Werte von ν ganz unabhängige Werte von ν_1 und ν_2 ergeben. Aber auch aus der allein vorliegenden D-Rotation lassen sich Werte von ν_1 gewinnen, die kaum von den Refraktionswerten beeinflußt sind, indem man den zweiten Summand von C_ω mit den aus der Refraktion entnommenen Werten

von ν_2 berechnet. Daß diese Werte die so aus (14) folgenden Werte wenig beeinflussen, folgt daraus, daß der zweite Summand in (14) (im Gegensatz zu dem in (8) S. 542) nur einen kleinen Bruchteil des Wertes von C_ω ausmacht (höchstens $^1/_5$; meist nur wenige Prozente). Aber diese Methode ist mit Sicherheit nur anwendbar bei Salzen, deren ultraviolette Dispersion bestimmt ist (Tabelle XV, Spalte 1). Man kann indessen auch, was im wesentlichen auf dasselbe hinausläuft, durch Kombination der Gleichungen (8) und (14) Gleichungen für ν_1^2 und ν_2^2 ableiten, die durch Einführung „äquivalenter" Refraktion und Drehung an Stelle der „molekularen" eine etwas einfachere Form annehmen. Wir setzen also:

$$C_\nu' = \frac{C_\nu}{p_1}; \qquad C_\omega' = \frac{C_\omega}{p_1}; \qquad p_2' = \frac{p_2}{p_1},$$

wonach man erhält:

$$\nu_1^2 = \nu^2 + \frac{p_2' + 1}{C_\nu' \left\{1 + \sqrt{p_2'(p_2'+1)\,\frac{C_\omega'}{C_\nu'^2} - 1}\right\}}, \tag{15}$$

$$\nu_2^2 = \nu^2 + \frac{p_2' + 1}{C_\nu' \left\{1 - \frac{1}{p_2'}\sqrt{p_2'(p_2'+1)\,\frac{C_\omega'}{C_\nu'^2} - 1}\right\}}. \tag{15a}$$

Mit diesen Gleichungen sind die Werte der Tabelle XV (Spalte 2) berechnet, die außer den aus der Drehung folgenden Werten von ν_1^2 in Spalte 3 und 4 auch die aus der ultravioletten und sichtbaren Dispersion abgeleiteten enthält.

Die noch zugezogenen Drehungsbestimmungen anderer Beobachter an Halogensalzen, Jahn (30), $HgCl_2$, Schönrock (34), Halogensäuren, Perkin (33), haben wir mit unseren Bestimmungen von C_ν kombiniert, das sich also nicht auf dieselben Lösungen wie C_ω bezieht.

Bei den Halogensäuren ist die Abhängigkeit der Drehung von der Konzentration geringer und regelmäßiger als bei den Salzen, so daß hier die Extrapolation auf kleinste Konzentration etwas sicherer ist; sie ergibt

für	HCl	HBr	HJ
$m_\omega^0 =$	4,83	8,6	18,5

Mit diesen Werten und den entsprechenden Refraktionswerten für $m = 0$ sind die Werte von ν_1^2 nach Gleichung (15) berechnet, die geklammert in Spalte 1 der Tabelle XV stehen.

Die Unterschiede zwischen den aus der Drehung einerseits, aus der Dispersion andererseits abgeleiteten Werten sind ja zum Teil nicht gering und sind wohl auf folgende Umstände zurückzuführen.

1. Die ersteren beziehen sich nicht wie die letzteren auf große Verdünnung.

2. Die Voraussetzung eines gemeinsamen Mittelwertes für die Eigenschwingungen der gebundenen Elektronen ist sicher nicht richtig, am wenigsten bei den zusammengesetzten Ionen. Dieser Umstand wird bei den Dispersionswerten bedeutend stärker wirken als bei den Drehungswerten, wegen des viel größeren Anteils der gebundenen Elektronen an der Refraktion als an der Drehung.

Tabelle XV.

ν_1^2-Quadrate der Eigenschwingungszahlen der Valenzelektronen in 10^{-30} sec^2.

1. aus magnetooptischer Drehung ν_2^2 aus u.-v. Dispersion.
2. „ „ „ „ nach Gleichung (15).
3. „ ultravioletter Dispersion.
4. „ sichtbarer „ .

	1	2	3	4
HCl [2])	(3.67) [4])	3.74		
$LiCl$ [1])	3.72	3.72	3.85	
$NaCl$ [1])	3.45	3.44	3.86	
KCl [1])		3.42		
$CaCl_2$ [1])		3.67		
$MnCl_2$	3.88	3.86	3.85	
$HgCl_2$ [2])		3.10		
HBr [2])	(2.80) [4])	2.76		
$LiBr$	2.77	2.76	2.99	
$NaBr$		2.66		
KBr		2.65	2.92 [6])	
$CsBr$		2.54		
$CaBr_2$		2.72		
$MnBr_2$		2.82		
$JnBr$		2.66		
HJ [2])	(1.99) [4])	1.95		
LiJ		1.97		
NaJ	1.95	1.95	2.12	
KJ [1])		1.94		
$HClO_3$		5.21		
$LiClO_3$	4.78	4.80	4.51	
$Zn(BrO_3)_2$		3.26		3.27 [7])
$Mn(BrO_3)_2$		3.32		
HJO_3		2.67		2.69 [7])
$LiJO_3$		2.62		
$LiC_2H_3O_2$	4.79	4.90	3.79	
$LiSO_4$	6.84	6.91	6.15	
$LiSCN$	3.15	3.19	2.55	
$NaSCN$		2.67		
$H^+ - OH^-$	5.28 [3])			

[1]) Jahn. [2]) Schönrock. [3]) Perkin.
[4]) Auf Konzentration 0 extrapoliert.
[5]) Vgl. Heydweiller (13) [6]) $RbBr$.
[7]) Mittelwerte für das Anion.

3. Bei geringer Drehung und Dispersion sind die Unsicherheiten der Bestimmung von ν_1^2 sehr beträchtlich, besonders bei den Drehungswerten.

Die Abweichungen zwischen den beiden Gruppen zeigen auch einen Gang; bei geringer Dispersion und Drehung (großen ν_1) liefert die letztere, bei starker (kleinen ν_1) die erstere die größeren ν_1-Werte.

Andererseits zeigen die beiden Reihen denselben Gang sowohl bezüglich der kleinen Abhängigkeit vom Kation, wie der viel bedeutenderen vom Anion, für die beide dieselbe Reihenfolge ergeben. Daß die erstere bei den Drehungswerten stärker hervortritt, ist darauf zurückzuführen, daß die Abhängigkeit der Drehung von der Konzentration mit steigender Ordnungszahl des Kations zunimmt; sie würde sich wohl bei Zurückführung auf kleine Konzentrationen verringern.

In Berücksichtigung dieser Umstände kann man wohl die in der Tabelle XV enthaltene Bestätigung der Drudeschen Theorie als befriedigend ansehen.

Wegen des geringeren Einflusses des unter 2 erwähnten Umstandes sollte man den Drehungswerten den Vorzug geben, wenn sie nicht größeren Bestimmungsfehlern unterlägen.

Ordnen wir nun die sämtlichen in Tabellen XV, X (S. 543) und XI (S. 544) enthaltenen Anionen nach abnehmenden Werten der ν_1^2, also zunehmender Dispersion, so ergibt sich folgende Reihe für 16 Anionen:

F^-, SO_4^{--}, ClO_4^-, OH^-, ClO_2^-, CHO_2^-, $C_2H_3O_2^-$, Cl^-, NO_3^-, $C_3H_5O_2^-$, BrO_3^-, S^{--}, Br^-, JO_3^-, SCN^-, J^-.

Hierin ist nur die Stellung des $C_2H_3O_2^-$ gegen Cl^- zweifelhaft wegen der bei ersterem besonders starken Verschiedenheit der aus der Drehung und aus der Dispersion folgenden Werte von ν_1^2.

II. C. Chemisch-optische Beziehungen.

22. Die Hofmeistersche Reihe. Nichts bekundet wohl besser die Bedeutung der Valenzelektronen und ihrer Eigenfrequenzen für die Chemie, als die Vergleichung der am Schluß des vorigen Abschnitts mitgeteilten Reihe mit der bekannten Reihe von Hofmeister, welche die Anionen nach zunehmendem Fällungsvermögen für stabile Kolloide anordnet. Sie stimmt fast vollständig mit unserer Reihe überein, so daß der schwächeren Bindung der Valenzelektronen das größere Fällungsvermögen entspricht. Nur SCN^- macht gegen J^- eine Ausnahme, da es größeres Fällungsvermögen, aber stärkere Valenzbindung als dieses aufweist. Der Grund ist leicht zu erkennen; denn SCN^- weist einen abnorm niedrigen Wert für die Eigenfrequenz der gebundenen Elektronen auf (vgl. Tab. X, S. 543), und daraus folgt, daß unter diesen erheblich loser gebundene sich befinden, die die einzelnen Atome verbinden und das Fällungsvermögen vermehren.

23. Zusammensetzung der Anionen und Bindung des Valenzelektrons. Schon aus unseren beschränkten Versuchsergebnissen lassen sich einige Schlüsse ziehen bezüglich der Änderung der Valenzelektronenbindung durch Zutritt von Atomen oder Atomgruppen zum Anion.

Als Maß für die Bindung nehmen wir hier die Schwingungszahl der Eigenschwingung des Valenzelektrons ν_1, da deren Änderung ein Maß für die entsprechende Energieänderung abgibt, und stellen folgendes fest (vgl. Tab. X und XI, S. 543 und 544).

Der Eintritt von Sauerstoffatomen in das Anion bewirkt eine Verfestigung des Valenzelektrons (Vergrößerung von ν_1); wir haben

für	Cl^-	ClO_3^-	ClO_4^-;	Br^-	BrO_3^-;
$\nu_1 =$	1,96	2,11	2,43 ;	1,72	1,81 ;

für	J^-	JO_3^-;	S^{--}	SO_4^{--}.
$\nu_1 =$	1,46	1,64 ;	1,73	2,48 .

Auflockernd dagegen wirken die Anlagerung von CN an S und von CH_2 in der Fettsäurereihe, denn es ist

für	S^{--}	SCN^-;	CHO_2^-	$C_2H_3O_2^-$	$C_3H_5O_2^-$.
$\nu_1 =$	1,73	1,60 ;	2,00	1,95	1,81 ;

Es ist hervorzuheben, daß die Verfestigung des Valenzelektrons durch das vierte Sauerstoffatom des Perchlorations mehr als doppelt so groß als durch die drei ersten ist, was auf eine Änderung in der Anlagerung schließen läßt.

24. Die Cuthbertsonsche Regel. C. und M. Cuthbertson (24) haben die Refraktion und sichtbare Dispersion der fünf Edelgase bestimmt und nachgewiesen, daß jene nahezu in einfachen ganzen Zahlenverhältnissen stehen.

Auf $R^0_{Xe} = 10$ bezogen sind die Verhältnisse der Nullrefraktionen (S. 547)

$$(I) \qquad R^0_{He} : R^0_{Ne} : R^0_A : R^0_{Kr} : R^0_{Xe} = \\ = 0{,}51 : 0{,}98 : 4{,}07 : 6{,}15 : 10.$$

Man hat geglaubt, diese Regel auch auf die Ionen von Edelgasbau, insbesondere die Alkalikationen und die Halogensäuren ausdehnen zu können. Daß das nicht mit aller Genauigkeit der Fall sein kann, haben Fajans und Joos auf

Grund ihrer Ungleichheitsbedingungen (S. 547) betont. Indessen geht aus unseren Erörterungen in Abschnitt 18 hervor, daß die hierdurch bedingten Abweichungen für die Alkalikationen nicht wesentlich größer sind, als die in den Beobachtungen der Cuthbertsons, wo sie auch bis zu mehr als + 2 Proz. gehen (S. 547). Beschränken wir uns hier auf diejenigen Ionen, für die wir die wahre Nullrefraktion gleich der scheinbaren setzen dürfen, so erhalten wir für die Alkaliionen die Nullrefraktionsverhältnisse nach Tabelle XIV (S. 549) bezogen auf $R^0_{Cs^+} = 10$

$$(II) \quad R^0_{Na^+} : R^0_{K^+} : R^0_{Rb^+} : R^0_{Cs^+} = \\ = 0{,}97 : 4{,}04 : 6{,}11 : 10.$$

Dabei ist zu beachten, daß diese Refraktionswerte ihrer Herleitung nach von den Cuthbertsonschen Werten für die Edelgase abhängen, so daß Fehler in den letzteren in die ersteren eingehen, die denn auch denselben Gang der Abweichungen zeigen.

Anders verhält es sich mit der Nullrefraktion der Halogenanionen (Tabelle XIV, S. 549). Hier erhält man die Verhältnisse, bezogen auf $R^0_{J^-} = 10$:

$$R^0_{F^-} : R^0_{Cl^-} : R^0_{Br^-} : R^0_{J^-} = 1{,}24 : 4{,}69 : 6{,}62 : 10,$$

also weit bedeutendere Abweichungen von der Ganzzahligkeit, als in den vorstehenden Reihen.

Wenn wir wieder von $R^0_{F^-}$ absehen, bei dem die Gleichheit von scheinbarer und wahrer Refraktion zum mindesten zweifelhaft ist, so liegt die Sache anders für die durch Subtraktion der Valenzelektronen-Refraktion von der Anionenrefraktion erhaltene Atomrefraktion der Halogene (S. 550). Für diese werden die Refraktionsverhältnisse bezogen auf $R^0_J = 10$:

$$(III) \quad R^0_{Cl} : R^0_{Br} : R^0_J = 4{,}06 : 6{,}25 : 10,$$

schließen sich also den Verhältnisreihen (I) und (II) befriedigend an.

Da es sich bei diesen Refraktionsverhältnissen um die Verhältnisse kleiner Zahlen handelt, so liegt eine Vergleichung mit den harmonischen Tonintervallen nahe. In der Tat kann man diese fast alle in den Refraktionsverhältnissen der Tabelle XIV unter Zuziehung der Edelgasrefraktionsverhältnisse finden.

Wir haben angenähert die

Doppeloktave	1 : 4	in dem	Verhältnis	$Ne : A$; $Na^+ : K^+$;
Oktave	1 : 2	„	„	$He : Ne$; $Ba^{++} : Xe$;
große Sext	3 : 5	„	„	$Kr : Xe$; $Rb^+ : Cs^+$; $Br : J$;
Quint	2 : 3	„	„	$Cs^+ : Xe$; $Rb^+ : Kr$ usw.: $A : Kr$; $K^+ : Rb^+$; $Cl : Br$;
Quart	3 : 4	„	„	$Ba^{++} : Cs^+$;
große Terz	4 : 5	„	„	$Ag^+ : Kr$;
kleine Terz	5 : 6	„	„	$Rb^+ : Ag^+$.

Man könnte, wenn man will, in diesen Zahlen eine Harmonie des Mikrokosmos sehen; wenn man freilich die beobachteten Zahlen in Töne umsetzt; so entsteht keine Harmonie, sondern eine Katzenmusik, denn die Abweichungen von den reinen Tonintervallen betragen bis zu einem Drittel eines ganzen Tonintervalls.

Ob hier Beobachtungsfehler liegen, muß die Zukunft lehren.

25. Elektroneneigenschwingungen und Umsetzungsenergie. Es sei hier noch kurz auf die Bedeutung verwiesen, welche den Bestimmungen der Elektronenschwingungen nach der Quantentheorie für die Messung von Umsetzungswärmen zukommt, auf diesbezügliche Ansätze von Herrn Haber (28) und einen Versuch, die Ionisationswärme des Wassers (Neutralisationswärme) auf diesem Wege zu ermitteln (Heydweiller (13)).

26. Bestimmung der Eigenschwingungen und Konzentration von Komplexionen. Ebenso genüge hier ein kurzer Hinweis auf die Möglichkeit, aus Dispersionsmessungen die Eigenschwingungen der Valenzelektronen von Komplexionen zu bestimmen, welche in geringer, chemisch kaum nachweisbarer Menge gebildet, schmale Absorptionsgebiete im Sichtbaren oder Ultravioletten hervorrufen, und deren Konzentration sich ebenfalls aus den optischen Bestimmungen ergibt, wie oben (Abschnitt 15, S. 544) an dem Beispiel des Nickelchlorids gezeigt wurde.

27. Zusammenfassung. Auf Grund eines ausgedehnten Beobachtungsmaterials wurde für 132 Elektrolyte (mit 31 Kationen und 21 Anionen) die scheinbare Molrefraktion für Na-Licht, im Wasser (berechnet unter der Annahme der Unveränderlichkeit des letzteren) für verschiedene Konzentrationen ermittelt und auf große Verdünnung extrapoliert.

Beobachtungen der Dispersion für den größeren Teil im Sichtbaren und für eine kleine Auswahl von 17 Salzen im Ultravioletten ermöglichten auch mit ziemlicher Sicherheit die Extrapolation auf lange optische Wellen für diejenigen Elektrolyte, die keine Absorption im Sichtbaren (Farbe) aufweisen.

Auf diese „Nullrefraktion" für große Verdünnung und lange optische Wellen wurde eine von Fajans und Joos angegebene Methode mit leichter Abänderung angewendet, um durch Vergleichung mit der Atomrefraktion der Edelgase obere und untere Grenzwerte für die Ionenrefraktion der Alkalimetalle abzuleiten, die so nahe zusammenliegen, daß die Mittel aus ihnen nur eine ganz geringe Unsicherheit haben, und ihre Genauigkeit im übrigen nur von der Genauigkeit der Refraktionsbestimmung der Edelgase abhängen. Die erhaltenen Werte machen es sehr wahrscheinlich, daß nur beim Li^+ eine Wasserkontraktion eintritt, sie beim Na^+, K^+, Rb^+, Cr^+ dagegen die wahre Ionenrefraktion darstellen.

Von diesen Werten ausgehend, konnte die scheinbare Ionen-Nullrefraktion im Wasser noch für weitere 21 Kationen und 15 Anionen abgeleitet werden, die für Ag^+, NH^+, Ba^{++} und vielleicht Tl^+, sowie Cl^-, Br^-, J^- wohl auch mit der wahren Refraktion übereinstimmen, während diese für Li^+, Be^{++}, Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}, Cd^{++}, Al^{+++}, La^{+++}, Jn^{+++} sich wenigstens schätzen läßt auf Grund der von Fajans und Joos angegebenen Richtlinien.

Es zeigt sich nämlich, daß die einwertigen Kationen der ersten Gruppe der Cuthbertsonschen Regel mit geringer Abweichung folgen, und man darf daher dasselbe wohl auch für die zwei- und dreiwertigen der zweiten und dritten Gruppe annehmen, denen man, wie jenen, Edelgasbau zuschreibt.

Die Halogenanionen zeigen im Gegensatz dazu starke Abweichungen von jener Regel.

Aus den Dispersionsmessungen im Ultravioletten ergibt sich, daß die Dispersion der Elektrolyte überwiegend durch das Anion bestimmt wird, und zum größten Teil von einem Elektron für jedes Äquivalent herrührt, das als das Valenzelektron anzusprechen ist. Diesem ist eine wesentlich losere Bindung zuzuschreiben, als den übrigen Elektronen, wie schon aus der im Vergleich mit den Edelgasen bedeutend größeren Dispersionen der Elektrolyte folgt. Von den Kationen haben nur die von hoher Ordnungszahl einen beträchtlicheren Einfluß auf die Dispersion.

Die Beobachtungen stimmen unter gewissen Annahmen vortrefflich mit der Theorie von Drude überein, die die Kenntnis der Eigenfrequenzen der Valenzelektronen vermittelt (auch die sichtbare Dispersion liefert Näherungswerte) und weiter über den Zusammenhang der Dispersion und der magneto-optischen Drehung Rechenschaft gibt.

Aus Beobachtungen der letzteren an 19 Elektrolyten ließen sich ebenfalls nach der genannten Theorie für 10 Anionen Werte der Eigenfrequenzen der Valenzelektronen ableiten, die in Anbetracht mancher Schwierigkeiten und Unsicherheiten mit den aus der Dispersion gewonnenen befriedigend übereinstimmen.

Einen weiteren Beleg für die Ausnahmestellung der Valenzelektronen liefert die oben erwähnte starke Abweichung der Halogenanionen von der Cuthbertsonschen Regel, verbunden mit der Tatsache, daß diese Ausnahme zur Übereinstimmung wird, wenn man von der Ionenrefraktion die Refraktion des betr. Valenzelektrons in Abzug bringt, also für die Atomrefraktion, wenigstens für Cl, Br, J, die der entsprechenden Edelgas-Atomrefraktion fast gleich wird.

Die „klassische" Theorie von Drude erweist sich also immer noch als wertvoller und nicht entbehrlicher — weil nicht ersetzter — Führer auf diesen Gebieten.

Zum Schluß folgen noch Hinweise auf die Bedeutung der Valenzelektronen und ihre Frequenzen für die chemisehe Wirksamkeit der Anionen.

Herrn Professor K. Fajans schulde ich großen Dank für seine anregende und fördernde Anteilnahme an unseren Untersuchungen, ohne die ich mich kaum entschlossen hätte, die Arbeit noch einmal aufzunehmen.

Literatur.

a) Rostocker Arbeiten.

1) K. F. Betche, Inaug.-Diss. Rostock 1919.
2) J. Bieker, Inaug.-Diss. Rostock 1913; Ber. u. Abh. d. naturf. Ges. Rostock **5**, 1914.
3) H. Clausen, Inaug.-Diss. Rostock 1910; Ann. d. Phys. (4) **37**, 51, 1912.
4) —, Ann. d. Phys. (4) **44**, 1067, 1914.
5) O. Gropp, Inaug.-Diss. Rostock 1913; Ber. u. Abh. d. naturf. Ges. Rostock **6**, 1915.
6) K. Grufki, Inaug.-Diss. Rostock 1913; Ber. u. Abh. d. naturf. Ges. Rostock **5**, 1914.
7) A. Heydweiller, Ann. d. Phys. (4), **30**, 873, 1909.
8) —, Ann. d. Phys. (4) **37**, 739, 1912.
9) —, Ann. d. Phys. (4) **41**, 499, 1913.
10) —, Ann. d. Phys. (4) **48**, 681, 1915.
11) —, Zeitschr. f. anorg. Chem. **88**, 103, 1914.
12) —, Zeitschr. f. anorg. Chem. **116**, 42, 1921.
13) —, Verh. d. D. phys. Ges. **16**, 722, 1914.
14) —, Zeitschr. f. Phys. **3**, 308, 1920.
15) — u. Otto Grube, Ann. d. Phys. (4) **49**, 653, 1916.
16) J. Howitz, Inaug.-Diss. Rostock 1914.
17) A. Kümmel, Inaug.-Diss, Rostock 1914.
18) G. Limann, Zeitschr. f. Phys. **8**, 13, 1921.
19) K. Lübben, Inaug.-Diss. Rostock 1913; Verh. d. D. phys. Ges. **16**. 180, 1914.
20) —, Ann. d. Phys. (4) **44**, 977, 1914.
21) E. Rubien, Inaug.-Diss. Rostock 1911; Ber. u. Abh. d. naturf. Ges. Rostock **3**, 1911.
22) J. Wigger, Inaug.-Diss. Rostock 1909.

b) Andere Arbeiten.

23) M. Born u. W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **23**, 388, 1924.
24) C. u. M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. London (A), **84**, 13, 1911.

25) K. Fajans u. G. Joos, Zeitschr. f. Phys. **23**, 1, 1924.
26) P. Drude, Ann. d. Phys. (4) **14**, 677, 936, 1904.
27) D. A. Goldhammer, Dispersion und Absorption des Lichts. Leipzig 1913.
28) F. Haber, Verh. d. D. phys. Ges. **24**, 1120, 1911.
29) W. Hallwachs, Wied. Ann. **53**, 1, 1899.
30) H. Jahn, Wied. Ann. **43**, 292, 1891.
31) F. Kohlrausch u. W. Hallwachs, Wied. Ann. **50**, 118, 1893.
32) W. F. Magie, Phys. Rev. **25**, 71, 1907.
33) Perkin, Journ. Chem. Soc. **55**, 703, 1889.
34) O. Schönrock, Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 772, 1893.
35) K. Spangenberg, Zeitschr. f. Kristallogr. **57**, 494, 1923.
36) P. Steiner, Inaug.-Diss. Straßburg 1894; Wied. Ann. **52**, 274, 1894.

Gauting b. München, Juli 1925.

(Eingegangen 22. Juli 1925.)

BESPRECHUNGEN.

E. Kalkschmidt, Oskar v. Miller, ein Führer der Deutschen Technik. 85 S. m. 63 Abbildungen. Stuttgart, Franckhs Technischer Verlag Dieck & Co. 1925. M. 1.60, geb. M. 2.50.

Eine kurze, sehr anregend geschriebene Biographie dieses bedeutenden Ingenieurs und Organisators, dessen Aufstieg eng verknüpft ist mit dem der deutschen Elektrotechnik. Sein Weg führt von der internationalen Elektrizitätsausstellung in München 1882, die der damals 27jährige organisierte (auf der Deprez 1,1 KW auf 57 km übertrug!) über die Gründung der A.E.G., den Bau von Elektrizitätswerken in Berlin (1889), Frankfurt, München (1894) und anderen Städten, der berühmt gewordenen Kraftübertragung von Lauffen nach Frankfurt (1891; 180 km, 200 KW, 25 KV) bis zum Ausbau des Walchenseewerkes. — Es sei gestattet, eine hübsche Anekdote herauszugreifen: 1889 führt Miller in Berlin Edison einen 1000 PS-Generator vor. E. fragt: Wieviel Geld bringt so eine Maschine pro Umdrehung? M.: 10 Pfennige. E. nach einigem Besinnen: Eine sehr gute Maschine! — 1903 gründete v. Miller das „Deutsche Museum für Meisterwerke der Naturwissenschaft und Technik", dem er seither einen großen Teil seiner gewaltigen Arbeitskraft gewidmet hat.

Das Buch ist mit 63 ganzseitigen Abbildungen geschmückt, die zum großen Teil Aufstellungen im Deutschen Museum zeigen. v. Angerer.

K. Kähler, Die Elektrizität der Gewitter. (Sammlung Borntraeger Bd. 31.) 148 S. mit 9 Fig. Gebr. Borntraeger. 1924. Geb. M. 3,50.

Der Verfasser gibt eine zusammenfassende Darstellung der heutigen Kenntnis der Gewitterelektrizität im weitesten Sinn, d. h. mit Einschluß der meteorologischen Begleitumstände, der Gewitterstatistik, der zum Verständnis der Gewittererscheinungen notwendigen Grundtatsachen der luftelektrischen Forschung der Mechanik der Böen u. dgl. Im ersten Teil des Buches wird das Beobachtungsmaterial eingehend besprochen, im zweiten Teil werden dann die Theorien der Entstehung der Gewitterelektrizität kritisch behandelt. Die Literatur ist recht vollständig, und bis in die neueste Zeit berücksichtigt. (Leider fehlt ein ausführliches Sachverzeichnis, das bei der Fülle des Stoffes und der Einzeldaten auch dem Fachmann es erleichtern würde, die jeweils interessierenden Nachweise aufzufinden.) Die Darstellung ist flüssig, anregend und klar, an manchen Stellen aber vielleicht ein wenig zu knapp gehalten. Sachlich kann man dem Verfasser fast stets, auch dort, wo der Natur des Themas entsprechend Hypothesenbildung und persönliche Meinung noch eine große Rolle spielen müssen, zustimmen; an einzelnen Stellen (z. B. Auswahl der Namen in der Einleitung, Fehlen einer Karte der Gewitterhäufigkeit, Diskussion der interessanten und wichtigen Arbeiten von Norinder) werden sich in der nächsten Auflage leicht Verbesserungen anbringen lassen; jedenfalls ist es eine dankenswerte und nützliche Arbeit, die der Verfasser mit der Sammlung der umfangreichen und zerstreuten Literatur geleistet hat.

R. Seeliger.

M. Vincent, La concentration en ions hydrogènes et sa mesure par la méthode électrométrique. Gr. 8°. 103 S. m. 2 Abb. Paris, Librairie scientifique J. Hermann. 1924. Fr. 8.—.

Die Monographie behandelt vieles für den Physiologen Wissenswerte über die elektrometrische H-Ionenbestimmung. Für den Physiker enthält sie nichts Neues. Allerdings finden sich bedauerliche Fehler in der historischen Einleitung. So werden Guldberg und Waage als Dänen ausgegeben, und S. 8 steht der Satz: Nach den Untersuchungen von Daniell und Hittorf erhielt diese Erscheinung (d. h. die Elektrolyse) eine erste Erklärung durch Grotthus usw., wo doch die Reihenfolge der damit angezogenen grundlegenden Arbeiten ist: 1836, 1853, 1805/6. — Der sachliche Inhalt des Hauptteils bezieht sich auf die Azidität des Blutes und ist von einem Literaturverzeichnis begleitet, aus dessen Umfang die große aktuelle Bedeutung der elektrometrischen Methoden für biochemische Fragen deutlich werden kann.

L. Ebert.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität München Dr. H. Kraut für Chemie.

Ernannt: Der a. o. Professor der Physik an der Universität Gießen Dr. Felix Jentzsch in gleicher Eigenschaft an der Universität Berlin.

Gestorben: Der frühere ord. Professor der chemischen Technologie an der Technischen Hochschule Karlsruhe Geheimer Rat Dr. Hans Bunte, der a. o. Professor für allgemeine und anorganische Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Max Ernst Lambert, der frühere ord. Honorarprofessor für angewandte Chemie an der Universität Halle Dr. Ernst Erdmann.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

MAX KOHL A.G.

Physikalische Apparate

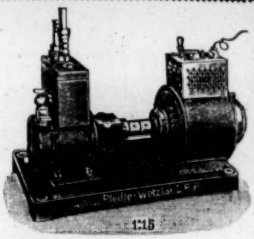
Demonstrations - Rundfunk - Empfangs - Apparate
Oelluftpumpen und Gebläse
Längen- und Kreisteilmaschinen
Komparatoren ✳ Funkeninduktoren
Megadiaskope ✳ Verdunkelungen
Experimentier-Schalttafeln
Laboratorienmöbel

Max Kohl A.-G. Chemnitz 4

Gründungsjahr 1876

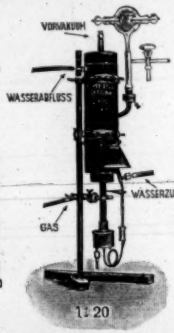
Der Kauf von physikalischen Apparaten ist Vertrauenssache!

Pfeiffer's



Rot. Kammer-Öl-Luftpumpe D.R.P.

Quecksilber-Dampfstrahlpumpe ganz aus Stahl D. R. P. angem.



15 Liter bis zum Aussetzen jeder Entladung in **10 Sek.** vom Vorvakuum ab.

Listen von Abt. H anfordern.

Vgl. Techn. Physik, 1922, Heft 12. Phys. Ztschr. 1922, pag. 463.

Hochvakuum-Pumpen, Vakua bis $^1/_{1\,000\,000}$ mm Hg.
Saugleistung bis 120 cbm per Stunde

Photometer aller Systeme

Öl-Prüfapparate, Schnellviskosimeter usw.

Funken-Induktoren bis 1000 mm Funkenlänge

Oscillographen

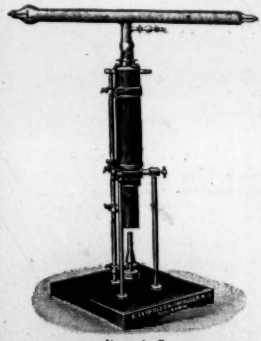
Arthur Pfeiffer
Wetzlar 8

Telegr. Vakupfeif. — Tel. 85 u. 86.

Hochvakuum-Diffusions-Pumpe aus Metall

nach Prof. Gaede

D.R.P. und Auslandspatente



$^1/_{10}$ nat. Gr.

Saugleistung: 15 Liter per Sek.
Vorvakuum: 20 mm

„Vergl. Zeitschrift für Technische Physik, Jahrg. 1923, Nr. 10"

Alleinige Hersteller

E. Leybold's Nachfolger A.-G.
Köln a/Rhein, Brüderstr. 7

Sonderliste auf Wunsch

Für den Anzeigenteil verantwortlich S. Hirzel in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.